ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 21 JUILLET 1941.

PRÉSIDENCE DE M. HYACINTHE VINCENT.



MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie que la prochaine séance annuelle des prix aura lieu le lundi 22 décembre 1941.

MÉCANIQUE RATIONNELLE. — *Sur une généralisation du pendule cycloïdal d'Huygens.* Note de M. **Jean Chazy**.

1. On sait que le mouvement vibratoire rectiligne d'un point matériel se compose d'oscillations, dont les extrémités ont pour milieu le centre d'attraction, et qui sont isochrones, c'est-à-dire ont une durée indépendante de leur amplitude. Et l'on déduit de cette première propriété une seconde propriété d'isochronisme. Si un point matériel pesant se meut sans frottement sur une cycloïde située dans un plan vertical, de base horizontale et concave vers le haut, les oscillations de ce point matériel de part et d'autre du sommet ont, de même, une durée indépendante de leur amplitude : le point matériel considéré est le pendule cycloïdal d'Huygens.

J'ai indiqué [1] d'autres mouvements rectilignes d'un point matériel, où la force est fonction seulement de la position comme dans le mouvement vibratoire, mais n'est pas proportionnelle à la distance à un point fixe, et où les oscillations sont isochrones, et ont lieu sur des segments dont le milieu varie avec l'amplitude. On obtient ces mouvements par la méthode suivante.

---

(1) *Comptes rendus*, **211**, 1940, p. 621.

A partir des équations différentielles classiques du mouvement rectiligne

$$m\frac{d^2x}{dt^2}=X(x), \qquad \frac{m}{2}\left(\frac{dx}{dt}\right)^2=\int X(x)\,dx+h,$$

identifions l'équation des forces vives à l'équation

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)^2=\alpha^2-u^2,$$

où u désigne une nouvelle variable de position, et α une constante positive arbitraire équivalant à la constante des forces vives h, et déterminant l'amplitude des oscillations. Et prenons comme fonction inconnue la dérivée

$$\frac{dx}{du}=f(u),$$

de sorte que la période des oscillations est donnée par l'intégrale

$$T=2\int_{-\alpha}^{\alpha}\frac{f(u)\,du}{\sqrt{\alpha^2-u^2}}.$$

Une fois u exprimé en x, la valeur algébrique $X(x)$ est égale à

$$X(x)=-mu\frac{du}{dx}.$$

Si la fonction $f(u)$ se réduit à une constante, la période T est indépendante du paramètre α : le mouvement se réduit au mouvement vibratoire. Mais *la période* T *est encore indépendante du paramètre* α, *si la fonction* $f(u)$ *est la somme d'une constante et d'une fonction impaire quelconque de* u. A chaque fonction impaire, dans des hypothèses générales de continuité, correspondent une loi de force $X(x)$, et un mouvement dépendant du paramètre α, et composé d'oscillations dont la durée ne dépend pas de ce paramètre.

2. Dans la méthode précédente, soit pour représenter la loi de force $X(x)$, soit pour représenter la loi du mouvement $x(t)$, on peut appliquer les développements connus de la solution de l'équation de Lagrange

$$z=a+\alpha f(z),$$

selon les notations classiques, et des fonctions de cette solution.

En effet, si l'on part de l'équation

$$x=u-P(u),$$

où $P(u)$ désigne une fonction paire de la variable u s'annulant avec u, on déduit

$$\frac{dx}{du} = 1 - P'(u),$$

et

$$u\frac{du}{dx} = \frac{u}{1-P'(u)} = x + \frac{1}{1}\frac{d}{dx}[xP(x)] + \ldots + \frac{1}{1.2\ldots n}\frac{d^n}{dx^n}\{x[P(x)]^n\} + \ldots;$$

et, bien entendu, pour chaque fonction $P(u)$, il y aura à déterminer, de part et d'autre du point $x=0$, l'intervalle de convergence du développement obtenu.

D'autre part le temps t, compté à partir d'un instant où u est égal à α, est donné par la quadrature

$$t = \int_\alpha^u \frac{1-P'(u)}{\mp\sqrt{\alpha^2-u^2}}du,$$

qui devient, par le changement de variable $u = \alpha\cos\varphi$,

$$t = \int_0^\varphi [1 - P'(\alpha\cos\varphi)]\,d\varphi = \varphi - \int_0^\varphi P'(\alpha\cos\varphi)\,d\varphi.$$

Donc, φ désignant la solution de l'équation

$$\varphi = t + \int_0^\varphi P'(\alpha\cos\varphi)\,d\varphi,$$

on obtient la loi du mouvement en substituant cette solution dans l'expression

$$x = \alpha\cos\varphi - P(\alpha\cos\varphi).$$

En particulier, considérons la fonction

$$P(u) = \frac{u^2}{2}, \qquad \text{d'où} \qquad P'(u) = u, \qquad f(u) = 1 - u;$$

u est défini en x par l'équation algébrique du second degré

$$x = u - \frac{u^2}{2}, \qquad \text{soit} \qquad u = 1 - \sqrt{1-2x} \qquad \text{et} \qquad X(x) = m\left(1 - \frac{1}{\sqrt{1-2x}}\right).$$

Dans ce cas le développement de la valeur algébrique $X(x)$ est un développement en série entière en x, qui se réduit au développement en série du binome, et a pour rayon de convergence $1/2$: la loi de force est définie

seulement pour $x < 1/2$. L'équation entre le temps et la variable φ devient

$$\varphi = t + \alpha \sin\varphi,$$

c'est-à-dire se réduit à l'équation de Képler de la Mécanique céleste : la période des oscillations, quel que soit le paramètre α, est égale à 2π. Et l'on déduit les développements en séries entières en α, qui ont le rayon de convergence classique $0,66274\ldots$,

$$\varphi = t + \alpha \sin t + \ldots + \frac{\alpha^n}{1.2.3\ldots n} \frac{d^{n-1}}{dt^{n-1}}(\sin^n t) + \ldots,$$

$$x = \alpha \cos\varphi - \frac{\alpha^2 \cos^2\varphi}{2}$$

$$= \alpha \cos t - \alpha^2\left(\sin^2 t + \frac{\cos^2 t}{2}\right) - \frac{\alpha^3}{1.2.3}\frac{d}{dt}(\sin^3 t)\ldots - \frac{\alpha^n}{1.2\ldots n}\frac{d^{n-2}}{dt^{n-2}}(\sin^n t)\ldots.$$

Ce dernier développement se transforme facilement en le développement en série de Fourier représentant la loi du mouvement $x(t)$.

3. A une fonction $f(u)$, somme d'une constante et d'une fonction impaire quelconque, on peut faire correspondre aussi un mouvement d'un point matériel pesant sur une courbe C, située dans un plan vertical, qui se compose de même d'oscillations isochrones.

En effet, rapportons la courbe C à deux axes, Oy horizontal, Oz vertical ascendant, et désignons par s l'arc de cette courbe : le mouvement sans frottement d'un point matériel sous l'action de la pesanteur g sur la courbe C est déterminé par l'équation des forces vives

$$\left(\frac{ds}{dt}\right)^2 = -2gz + \text{const.}$$

Identifions l'arc s et la quantité $2gz$ à l'abscisse x et au carré u^2 du mouvement rectiligne qui précède : la courbe C sera définie par les équations

$$z = \frac{u^2}{2g}, \qquad dz = \frac{u\,du}{g} \qquad \text{et} \qquad dy^2 = ds^2 - dz^2 = \left[[f(u)]^2 - \frac{u^2}{g^2}\right] du^2,$$

c'est-à-dire, $f(u)$ étant donné, par une quadrature.

Appliquons la méthode à la fonction $f(u) = 1 - u$ considérée plus haut, ou, a désignant une constante positive, à la fonction équivalente

$$f(u) = 1 - \frac{u}{a}, \qquad \text{d'où} \qquad s = u - \frac{u^2}{2a}, \qquad u = a - \sqrt{a^2 - 2as}.$$

La courbe C est définie par les expressions

$$(1) \qquad y = \int \pm\sqrt{\left(1 - \frac{u}{a}\right)^2 - \frac{u^2}{g^2}}\,du + \text{const.}, \qquad z = \frac{u^2}{2g}.$$

Faisons d'abord tendre la constante a vers l'infini : la variable u a pour partie principale s, et l'expression de la cote z en fonction de l'arc s se réduit à la limite à $z = s^2/2g$, c'est-à-dire à la relation connue dans une cycloïde entre l'ordonnée et l'arc comptés à partir du sommet. Nous obtenons donc à la limite le pendule cycloïdal.

Un autre cas simple est celui où, dans la quadrature qui définit la fonction $y(u)$, le polynome du second degré figurant sous le radical, soit $P(u)$, s'abaisse au premier degré. Faisons $g = a$ et $\sqrt{1-(2u/a)} = \lambda$: nous déduisons les formules

$$y = \frac{a}{3}(\lambda^3 - 1), \qquad z = \frac{a}{8}(\lambda^2 - 1)^2.$$

Quand le paramètre λ varie de zéro à $\sqrt{2}$, nous obtenons un arc, soit AOB, d'une courbe algébrique du quatrième degré, présentant pour $\lambda = 1$ un point O à tangente horizontale, limité à l'horizontale AB, de cote $z = a/8$, et concave vers le haut de A en B; *cet arc n'a pas d'axe de symétrie*. Le point A, $\lambda = 0$, $y = -a/3$, $z = a/8$, est un point de rebroussement à tangente verticale de la courbe du quatrième degré complète. Le rayon de courbure de l'arc AOB croît constamment de la valeur zéro en A à la valeur a en O et à la valeur $(9a\sqrt{2})/4$ en B. Sur cet arc les oscillations d'un point matériel pesant de part et d'autre du point le plus bas O ont même durée, soit avec des unités quelconques $2\pi\sqrt{a/g}$, depuis les oscillations infiniment petites au voisinage du point O jusqu'aux oscillations limitées aux points A et B.

Si a est différent de g, le polynome du second degré $P(u)$ a deux racines réelles et distinctes, et d'ailleurs est positif pour $u = 0$, négatif pour $u = a$. Selon que a est inférieur ou supérieur à g, deux cas se présentent.

Pour $a < g$, u peut varier dans les formules (1) de la plus petite des deux racines de $P(u)$, qui est positive, à la valeur $u = -\infty$: l'arc de courbe correspondant aboutit d'une part à un point A à tangente verticale et d'autre part à une branche infinie; cet arc est concave vers le haut, et le rayon de courbure y croît de zéro en A à l'infini. L'arc utile est compris entre le point bas $u = 0$ et l'horizontale du point A, donc a même allure, ainsi que sa développée, que pour $a = g$, et notamment ne présente pas d'axe de symétrie.

Pour $a < g$, u peut varier dans les formules (1) de l'une à l'autre des racines du polynome $P(u)$ en passant de même par zéro : l'arc de courbe correspondant aboutit de part et d'autre du point bas $u = 0$ à deux points

A_1 et A_2 à tangente verticale; cet arc est concave vers le haut, et le rayon de courbure est nul en A_1 et A_2, et présente un maximum dans l'intervalle. L'arc utile est compris entre le point bas $u = 0$ et l'horizontale du plus bas des deux points A_1, A_2, donc a même allure encore que pour $a = g$; la développée de cet arc peut avoir même allure que pour $a = g$, ou au contraire présenter un point de rebroussement, comme dans le cas du pendule cycloïdal.

En définitive *nous obtenons une infinité de généralisations du pendule cycloïdal correspondant à des courbes verticales C concaves vers le haut, présentant un point bas où la normale n'est pas un axe de symétrie, et dont l'une est une courbe algébrique très simple.*

SPECTROSCOPIE. — *Application à des molécules intéressantes de l'analyse nouvelle des spectres moléculaires. Étude des carbures saturés aliphatiques.* Note [1] de M. **Henri Deslandres.**

La Note actuelle est la suite de neuf Notes qui, depuis novembre 1938, ont appliqué à des molécules intéressantes l'analyse nouvelle des fréquences moléculaires [2] et auxquelles je prie le lecteur de se reporter pour éviter les redites. Ces Notes se rapportent à des molécules isolées; or je commence aujourd'hui l'étude des séries homologues de la chimie organique, et je présente l'analyse de trois carbures saturés aliphatiques à chaîne linéaire qui offrent un intérêt particulier.

L'analyse est appuyée sur une formule déduite de l'observation seule, simple et générale [3], qui révèle les arrangements d'atomes et groupes d'atomes attachés à chaque fréquence, les nombres s' d'électrons activés par anneaux et sous-anneaux dans l'arrangement, et, en plus l'ionisation intérieure et les polymères.

Chaque atome ou groupe d'atomes a ses vibrations propres, mais les atomes ou groupes d'atomes qui sont réunis dans une molécule sont

---

(1) Séance du 6 juillet 1941.

(2) *Comptes rendus*, **207**, 1938, pp. 753 et 1341; **209**, 1939, pp. 612 et 865; **210**, 1940, p. 277; **211**, 1940, pp. 241 et 581; **212**, 1941, pp. 28 et 832.

(3) Cette formule, dite *formule* (1), est la suivante : la fréquence $\nu = q\, d_1/s' \times r'$, s' étant le nombre des électrons activés, d_1 la constante universelle 1062,5, q et r' des nombres entiers. Les électrons sont activés par anneaux et sous-anneaux, et la fréquence d_1/s' est aisément divisible en parties égales, d'où le nombre entier r'.

Tableau XXVI. — *Analyse des fréquences infrarouges des hydrocarbures saturés* $n.C^{12}H^{26}$, CH^4 et C^2H^6.

Nota. — Les s' électrons activés dans les atomes et groupes d'atomes sont activés par anneaux (a.) ou par sous-anneaux et anneaux (a'.).

Dodécane $n.C^{12}H^{26}$ (38 atomes, 98 électrons, F — 12°, Éb 216°).

Fréquences en cm^{-1} et intensités entre ( ).	Arrangement C^6H^{13}—C^6H^{13} et C^{12-} 1a'.—H^{26+}.	Arrangements de $C^{12}H^{26-n}$—H^n.			Arrangements de CH^3—CH^2.					Fréq.
	s' 25, 37 et 49	s' 49, 48 et 45	s' 73 et 72	s' 97 et 96	s' 4×5 ou 20	s' 5×6 ou 30	s' 6×7 ou 42	s' 7×8 ou 56	s' 8×9 ou 72	
ν 203 (2 l) =			14 d_1/73−0,8		19 d_1/100+1,1		8 d_1/42+0,6			ν 203
234 (2 l) =	11 d_1/ 50+0,2		16 d_1/73+1,1							234
391 (0) =		8 d_1/49+0,7				11 d_1/30+1,4	31 d_1/84−1,1			391
401 (0) =	14 d_1/ 37−1,0	17 d_1/45−0,4				34 d_1/90−0,4				401
728 (0) =			50 d_1/73+0,3							728
776 (0,5) =	73 d_1/100+0,4	35 d_1/48−1,3			73 d_1/100+0,4					776
808 (0) =				73 d_1/96+0,1			32 d_1/42−1,5			808
840 (3) =	79 d_1/100+0,6	38 d_1/48−1,1	57 d_1/72−1,1	76 d_1/96−1,1	79 d_1/100+0,6				57 d_1/ 72−1,4	840
869 (1) =			59 d_1/72−1,7			49 d_1/60+1,3				869
892 (4) =	21 d_1/ 25+0,5				84 d_1/100−0,5			47 d_1/ 56+0,3		892
927 (0) =					35 d_1/ 40−2,7					927
956 (1) =	45 d_1/ 50−0,2	44 d_1/49+1,9			18 d_1/ 20−0,2	27 d_1/30−0,2				956
1030 (2) =	97 d_1/100−0,6			94 d_1/97−0,4	97 d_1/100−0,6	....	....	....	....	1030
1074 (5 d) =	101 d_1/100+0,9			97 d_1/96+0,4	101 d_1/100+0,9	91 d_1/90−0,3	85 d_1/84−1,1			1074
1132 (3) =	80 d_1/ 75−0,7	48 d_1/45−1,3				32 d_1/30−1,2				1132
1301 (7 l) =	60 d_1/ 49+0,0	60 d_1/49+0,0			49 d_1/ 40−0,6					1301
1375 (0) =	97 d_1/ 75+0,8	62 d_1/48+0,6	93 d_1/72−0,4					145 d_1/112−0,5		1375
1445 (10 ll) =	34 d_1/ 25+0,4			132 d_1/97+0,9	136 d_1/100+0,0		57 d_1/42+3,0?		98 d_1/ 72−1,2	1445
2723 (2 l) =		123 d_1/48−0,3	187 d_1/73+1,2	246 d_1/96+0,3	205 d_1/ 80+0,7			287 d_1/112+0,3		2723
2850 (15 l) =	67 d_1/ 25+2,5		193 d_1/72−1,9?			161 d_1/60−1,0				2850
2871 (13) =	100 d_1/ 37−0,6			262 d_1/97+1,2			227 d_1/84−0,3			2871
2898 (15) =		127 d_1/45−0,6	199 d_1/73+1,6				229 d_1/84+1,4			2898
2929 (11) =	102 d_1/ 37+0,0	135 d_1/49+1,7				248 d_1/90+1,2			397 d_1/144−0,3	2929
2959 (6 l) =	207 d_1/ 75+0,0					167 d_1/60+1,7	117 d_1/42−0,8	156 d_1/ 56−0,4	401 d_1/144+0,2	2959

Méthane CH^4 (5 atomes, 10 électrons, F — 184°, Éb — 164°).

2914,5 (10) = 74 d_1/3×9   +2,5   3 de C^- 1a'. — H^{4+}
et 9 de CH^3 2a. — 1 de H

85 d_1/31   +1,2   31 de C^4H^{15} 1a. — 1 de H

96 d_1/5×7   +0,2   5 de CH^3 1a'. — 1 de H
et 7 de CH^3 1a. — 1 de H

Éthane C^2H^6 (8 atomes, 18 électrons, F — 174°, Éb — 88°)

ν 2900 (9) = 71 d_1/26   −1,4   13 de C^2H^5 1a. — 1 de H

131 d_1/6×8   +0,3   6 de C^2H^2 1a'. — 4 de H^4
et 8 de C^2H^4 1a'. — 2 de H^2

191 d_1/2×5×7   +0,9   5 de C^{2-} 1a'. — 5 de H^{6+}
et 7 de CH^3 1a. — 7 de CH^3 — 1a.

astreints à la condition suivante : les fréquences émises par toutes les parties de la molécule doivent être les mêmes ou avoir des différences très faibles. Cette condition, qui est nécessaire, est à retenir, car elle peut être la base d'une étude générale des molécules.

La formule générale des hydrocarbures étudiés est $C^n H^{2n+2}$, le nombre n ayant pris jusqu'ici toutes les valeurs de 1 à 70 ; mais le spectre Raman a été mesuré seulement pour les nombres de 1 à 12, et principalement par Kohlrausch et Köppl en 1934. Le tableau XXVI ci-dessus présente l'analyse du spectre entier du dodécane $n.C^{12} H^{26}$, et, pour la comparaison, l'analyse partielle des deux hydrocarbures les plus simples de la série, CH^4 et $C^2 H^6$.

Le dodécane avec ses 24 fréquences offre les trois arrangements principaux d'atomes qui, dans les molécules, assurent l'émission d'une fréquence. Il offre l'arrangement A^2 (A étant un atome ou groupe d'atomes), car il est divisible en deux parties identiques $C^6 H^{13}—H^{13} C^6$. Les nombres s' d'électrons activables (par sous-anneaux et anneaux) sont, pour chaque partie, 25, 37 et 49 et la 2e colonne du tableau montre que ces mêmes nombres et leurs multiples se retrouvent dans l'analyse de plusieurs fréquences. Cet arrangement est possible seulement avec les hydrocarbures ayant un nombre pair d'atomes de carbone, mais un autre arrangement, ayant les mêmes propriétés, $C^{12-}1a'. — H^{26+}$, est commun à toutes les molécules de la série; le 1er sous-anneau de C^{12} a 24 électrons et, avec l'ionisation intérieure, 25 électrons ($2n+1$ électrons dans le cas général). On retrouve le nombre $s'25$ du cas précédent, nombre auquel est attachée la moitié des fréquences (¹).

Le dodécane, riche en atomes d'hydrogène, présente aussi les arrangements du type ClH ou du type plus général $M\text{-}pH — H^p$, dans lequel un ou plusieurs atomes de H sont déplacés et opposés aux autres atomes de la molécule. Les colonnes 3, 4 et 5 du tableau offrent plusieurs exemples de ces arrangements qui peuvent être nombreux avec les trois divisions naturelles formées par les premiers sous-anneaux, les premiers anneaux et les deux anneaux d'électrons du carbone, et aussi avec le nombre variable des atomes de H déplacés. On a retenu seulement les arrangements pour lesquels le nombre entier p est un sous-multiple des nombres s' d'électrons

(¹) Ces arrangements, attachés à l'émission d'une fréquence, ne sont en général que momentanés, étant formés le plus souvent par les chocs très divers que subit la molécule.

activables de M-pH ([5]); d'où les nombres s' 49, 48 et 45 1 a'. de la 3e colonne, opposés à 1, 2 et 5 atomes de H déplacés; d'où les nombres s' 73 et 72 1 a., 97 et 96 2 a. avec 1 et 2 atomes H déplacés. Car alors la résonance intervient pour assurer facilement l'égalité des fréquences émises par les deux parties.

Les hydrocarbures n. C^nH^{2n+2} offrent un troisième arrangement, signalé jusqu'ici moins souvent que les deux précédents, mais très fréquent dans les molécules organiques. Ils sont formés d'une chaîne linéaire de groupes CH^2, terminée à chaque extrémité par un groupe CH^3, et, d'après la loi générale imposée aux molécules, ces deux groupes CH^2 et CH^3 doivent émettre les mêmes fréquences, alors que les nombres s'_1 d'électrons activables de CH^2 (4, 6 et 8) et les nombres correspondants s'_2 de CH^3 (5, 7 et 9), sont premiers entre eux. La résonance intervient encore pour réaliser la condition d'égalité; le nombre s'_1 de CH^2 a pour nombre r' le nombre s'_2 de CH^3 et inversement, ou, autrement dit, les deux fréquences d_1/s'_1 et d_1/s'_2 sont remplacées par une seule $d_1/s'_1 \times s'_2$. Cette formule nouvelle de la fréquence a été déjà indiquée dans plusieurs Notes de 1934 et 1935 et signalée dans plusieurs analyses de molécules ([6]).

On est ainsi conduit à rechercher les fréquences du dodécane, qui sont en accord avec les multiples et sous-multiples de $d_1/4 \times 5$, $d_1/5 \times 6$, $d_1/6 \times 7$, $d_1/7 \times 8$, $d_1/8 \times 9$, qui peuvent être émis par les deux groupes CH^2 et CH^3 réunis. Les cinq dernières colonnes du tableau présentent le résultat. Toutes les fréquences de la molécule peuvent être émises par l'arrangement CH^2 — CH^3, qui, de plus, est commun à tous les termes de la série homologue. On explique aisément les fréquences communes à tous ces termes ou très voisines et signalées déjà par Coblentz en 1905 dans les spectres d'absorption. De plus, ces mêmes fréquences se retrouvent peu ou point modifiées dans de nombreuses molécules dérivées par substitution de l'hydrocarbure normal. L'explication est simple : les atomes et radicaux substitués N, CH, F, Cl, Br, NH, O, NH^2, OH et F ont en totalité ou en partie les mêmes nombres s' d'électrons activables que les radicaux CH^3

([5]) Cette condition n'est pas absolument nécessaire.

([6]) *Comptes rendus*, **199**, 1934, pp. 392 et 1544; **200**, 1935, pp. 603 et 1997, et aussi **205**, 1937, p. 1337; **206**, 1938, pp. 1153, 1424 et 1844. J'ai annoncé en 1937 et 1938 que les fréquences dites de rotation dans une molécule diatomique sont liées à une formule du type $d_1/s'_1 \times s'_2$, et j'ai admis que, dans une molécule plus complexe, les facteurs soient plus nombreux, au dénominateur de la formule.

et CH^2. D'autre part, en France, Jean Lecomte, dans une importante étude des spectres d'absorption, a annoncé de petites différences entre les fréquences des hydrocarbures successifs, considérées d'abord comme égales. Il semble possible d'expliquer toutes ces particularités; mais avant de les étudier en détails, il convient d'attendre que les spectres Raman de ces molécules soient relevés avec une dispersion et une précision plus grandes ([7]).

Enfin le tableau complète l'analyse, commencée en 1934, des deux premiers termes de la série. Les deux offrent, comme le dodécane, les fréquences des arrangements C^{n-1} a'. — H^{2n+2+} et C^nH^{2n+1} — H, mais pour les nombres n 1 et 2. Le troisième arrangement du dodécane, l'arrangement CH^2 — CH^3, n'est pas à considérer, le radical CH^2 n'intervenant pas dans les deux premiers termes de la série; on a noté seulement que les deux fréquences sont, pour des raisons spéciales, des multiples de fréquences élémentaires du type $d_1/s'_1 \times s'_2$. La fréquence de CH^4 est en accord avec le polymère n° 4, qui peut être le polymère de la maille cristalline.

Une Note ultérieure exposera l'analyse d'isomères comparés aux termes normaux de la série C^nH^{2n+2}.

ENTOMOLOGIE BIOLOGIQUE. — *Gîtes larvaires observés dans l'agglomération parisienne de deux moustiques arboricoles.* Note de MM. **Émile Roubaud** et **Jacques Colas-Belcour.**

L'*Aedes geniculatus* Oliv. et l'*Aedes* (*Ochlerotatus*) *pulchritarsis* Rond. sont deux moustiques doués d'une répartition en Europe étendue. Ils sont bien connus comme se développant dans l'eau des trous d'arbres, et fréquemment en association l'un avec l'autre, ou avec d'autres espèces comme l'*Anopheles plumbeus* Hal. Ils sont, tous deux, très étroitement apparentés aux Stégomyies et particulièrement au moustique de la fièvre jaune, *Aedes ægypti*. Nous avons établi, tout au moins pour le premier d'entre eux, que ces affinités morphologiques et évolutives avec le *Stegomyia* sont dange-

---

([7]) Plusieurs fréquences du dodécane sont notées doubles (d), larges (l), très larges (ll).

Les fréquences du tableau sont tirées des mémoires suivants : $C^{12}H^{26}$, Kohlrausch et Köppl, *Z. Physik. Chem.*, B, 26, 1934, p. 209; CH^4, Dickinson, Dillon et Rasetti, *Phys. Rev.*, 34, 1929, p. 582; C^2H^6, Baghavantam, *Proc. Indian Akad.*, 2, 1935, p. 86.

reusement complétées par des aptitudes infectieuses étroitement similaires, dans des conditions épidémiologiques favorisantes. L'*A. geniculatus* est en effet aussi réceptif que l'*Aedes ægypti* à l'égard des agents d'infections humaines et animales diverses ([1]).

Si, pour le présent, rien n'est connu des aptitudes pathogènes possibles de l'*A. pulchritarsis*, espèce généralement plus rare que la précédente, le fait qu'il s'agit d'un moustique susceptible d'être rencontré dans les collectivités urbaines et piquant l'Homme jusque dans les habitations, autorise, en raison d'autre part de ses affinités systématiques, à le considérer aussi comme un Culicide que l'hygiène publique ne doit pas méconnaître dans les régions où il peut se développer. Les deux Aëdinés se rencontrent jusque dans les grandes villes; E. Roman ([2]) les a fait connaître récemment à Lyon et sa banlieue, et J. Legendre ([3]) a signalé l'un deux, *A. geniculatus*, dans les jardins et parcs d'« une ville maritime du centre Ouest » de la France, où il se trouvait associé à l'*Aedes punctatus* Meig. Dans la région parisienne, *A. pulchritarsis* et *A. geniculatus* ont été plusieurs fois constatés, *à l'état ailé*, tantôt à Paris même, tantôt dans la banlieue immédiate. L. Berland et E. Séguy ([4]) ont capturé à différentes reprises une variété de l'*A. pulchritarsis* (*Aed. berlandi*) dans certains locaux du Muséum d'Histoire Naturelle, tandis que P. Lesne l'a rencontrée dans un appartement à Asnières. *A. geniculatus*, d'autre part, a été maintes fois signalé dans les forêts des environs de Paris et nous avons personnellement relevé sa présence à Maisons-Alfort et à Neuilly.

Si les adultes des deux moustiques peuvent être assez aisément décelés, il n'en est pas de même des lieux où ils se développent, et le caractère essentiellement discret de leurs gîtes larvaires arboricoles fait que, jusqu'à présent, ces derniers n'ont pas été directement constatés et étudiés dans la collectivité parisienne.

Il nous a été possible de combler cette lacune, en observant récemment l'association d'œufs des deux espèces dans une même cavité d'arbre. Dans un jardin proche de Paris, à Neuilly-sur-Seine, un Marronnier d'Inde paraissant parfaitement sain avait été abattu en novembre dernier par les

---

([1]) E. Roubaud, J. Colas-Belcour et G. J. Stefanopoulo, *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 182. E. Roubaud et J. Colas-Belcour, *Bull. Soc. Path. Exot.*, 30, 1937, p. 480; E. Roubaud, J. Colas-Belcour et M. Mathis, *Ibid.*, 32, 1939, p. 28.

([2]) *Le Journal de Médecine de Lyon*, 20, 5 mars 1939, p. 153.

([3]) J. Legendre, *Bull. Acad. Médecine*, 109, 1933, p. 605.

([4]) *Bull. Soc. Ent. de France*, 26, 1921, p. 192.

propriétaires. On constata, à l'examen de l'arbre, que de la section de cinq branches principales qui avaient été élaguées les années précédentes, partaient de longues galeries internes tubulaires, s'étendant verticalement à l'intérieur du tronc lui-même, sur un longueur de près de 1^m. Ces galeries, provenant de la décomposition des tissus ligneux centraux, étaient remplies en profondeur par une masse pâteuse, humide, constituée par les produits de la décomposition du bois.

Une certaine quantité de ce dépôt brunâtre fut prélevée, ainsi que des sections transversales des branches, à différents niveaux des galeries internes. Le tout fut conservé à sec, à la température du laboratoire.

Le 3 décembre 1940, les différents prélèvements furent soumis à une épreuve d'immersion dans l'eau du robinet, en cristallisoirs distincts. On vit apparaître, quelques jours plus tard, dans le lot renfermant le magma de décomposition, ainsi que dans une des sections de branches, la plus proche de l'origine des altérations, plusieurs petites larves à l'éclosion, de l'*A. pulchritarsis*.

Après nouveau dessèchement, une seconde immersion de la même section de branche, pratiquée le 14 janvier 1941, donna cette fois naissance exclusivement à des larves de l'*A. geniculatus*. A trois reprises différentes, des alternances de mises à sec et de réhydratation du même fragment de bois déterminèrent chaque fois l'éclosion de nouvelles larves du même Culicide.

Cette observation confirme donc le développement possible dans les parcs et jardins de l'agglomération parisienne, aux dépens de lésions profondes et peu apparentes des troncs d'arbres, de deux moustiques susceptibles d'intéresser l'hygiène publique pour des raisons diverses.

Le caractère essentiellement discret et insidieux de leur développement le rend particulièrement difficile à déceler et à réduire; les œufs déposés sur les parois des cavités de certains arbres peuvent, après des mois de conservation à sec, donner naissance à des foyers d'infestation successifs, toutes les fois que l'eau de pluie vient à les baigner. Le seul remède possible contre ces développements fortuits ne pourrait consister que dans une occlusion soigneuse de toutes les lésions du tronc, susceptibles de donner naissance à des dépressions ou des cavités internes.

CHIMIE AGRICOLE. — *Sur la fabrication du sulfate d'ammoniaque et sur quelques conséquences au point de vue agricole.* Note de **M. Georges Claude.**

Dans l'intérêt passionné que soulèvent aujourd'hui avec tant de raison les choses de l'agriculture, les journaux ont dévoilé un peu hâtivement, en les amplifiant et les déformant, les idées très modestes que je me propose d'appliquer en Sologne : je crois utile, ne fut-ce que pour freiner des espérances exagérées dont je serais ainsi l'auteur involontaire, de préciser ce que sont ces idées et où j'en suis à leur sujet.

Mon point de départ a été la connaissance du fait qu'étant donnée la raréfaction croissante de l'acide sulfurique, en raison, en particulier, des besoins accrus de la fabrication de la *rayonne*, on se préoccupe beaucoup de développer la fabrication, déjà importante, du sulfate d'ammoniaque par le gypse. Or le cycle suivant lequel est réalisée aujourd'hui cette fabrication présente deux inconvénients; d'une part il nécessite un matériel important et dispendieux en raison de la lenteur relative de certaines opérations, d'autre part il entraîne une dépense importante de charbon pour l'évaporation des solutions.

J'ai conçu un autre cycle, que mes expériences montrent capable d'atténuer l'un et l'autre de ces défauts.

Ce procédé consiste à utiliser dans des conditions convenables le fait qu'en traitant par de l'ammoniaque anhydre les solutions concentrées de sulfate d'ammoniaque que fournit facilement la réaction du gypse sur le carbonate d'ammoniaque, on peut précipiter les 3/4 et plus du sulfate d'ammoniaque qu'elles contiennent. Il suffit alors d'enlever à la solution restante l'excès d'ammoniaque qu'elle renferme, par rapport à celle qui est nécessaire pour reconstituer par le gypse une quantité de sulfate d'ammoniaque égale à celle qui a été précipitée, et ainsi de suite.

J'ai appris, depuis mes essais, que ce principe a été indiqué en 1924 par la Lonza [1]. Il ne semble cependant pas qu'on ait obtenu un ensemble de conditions convenables pour sa réalisation, car aucune application pratique n'en a été faite.

Voici, sous la forme d'opérations discontinues, celui que je pense le meilleur.

---

(1) Brevet suisse 114.699 du 24 novembre 1924, au nom des *Elektrizitätswerke Lonza.*

La solution filtrée de sulfate d'ammoniaque obtenue par le gypse, contenant au moins 400 g : l, arrive dans un récipient étanche muni d'agitateurs, à une température de l'ordre de 60-70°, maintenue dans l'ensemble du cycle. On fait arriver alors dans ce récipient de l'ammoniaque anhydre, d'abord celle en excès de la solution précédemment précipitée, puis l'ammoniaque liquide d'une citerne, à raison, en tout, de 200^g environ de NH^3 par litre de liquide initial; on enlève constamment la chaleur dégagée par une circulation d'eau froide, ce qui est facile et économique à cette température de 70°. Le sulfate précipite en masse à raison de 250-300^g par litre de liquide initial, tandis que du fait de la température, la tension de NH^3 monte jusqu'à 2 ou 3^{atm}. Sous l'action de cette pression, on chasse le liquide, contenant 100 à 150^g de sulfate dissous par litre, à travers un faux-fond filtrant, vers un récipient 2 où s'opérera l'enlèvement de l'ammoniaque en excès. La filtration à travers le sulfate, puis le lavage de celui-ci par une solution saturée de sulfate d'ammoniaque, sont faciles et rapides; des dispositifs appropriés permettent alors l'extraction rapide de ce sulfate, puis le remplissage de liquide pour l'opération suivante; celle-ci consistera, comme il a été dit, à y renvoyer l'ammoniaque en excès du second récipient, d'abord spontanément en raison de la tension de celle-ci, puis à l'aide d'un compresseur rotatif qui puise dans le récipient 2, muni d'agitateurs, jusqu'à une dépression qui se limite finalement à quelques dixièmes d'atmosphères en raison de 70 à 80^g de NH^3 par litre qu'il faut y conserver. Le complément de NH^3 nécessaire, égal à ce qu'on doit laisser dans le liquide de 2 pour sa transformation en sulfate, est envoyé d'une citerne à NH^3 liquide, dont la pression est surabondante pour cette fin d'opération. La dépense d'énergie mécanique nécessaire pour ce transfert de l'ammoniaque est ainsi très faible, soit environ 20 kwh par tonne de sulfate. L'absorption de chaleur correspondant au départ de l'ammoniaque du récipient 2 est compensée, à la température du cycle, par un apport de vapeur dans un système tubulaire approprié, mais la dépense de charbon correspondante, soit 60^{kg} par tonne de sulfate, est faible, comparée aux 250-300^{kg} du cycle actuellement employé.

Lorsque NH^3 en excès a été chassé, on envoie par pompe le liquide de 2 dans un récipient 3 muni d'agitateurs, où l'on introduit ensuite le gypse en poudre très fine et l'acide carbonique. On remarquera que l'ammoniaque anhydre et l'acide carbonique nécessaires à ces opérations sont tous deux fournis en abondance dans les usines de synthèse recevant leur hydrogène du procédé par conversion. C'est un des avantages de la température

élevée du cycle que la réaction du gypse sur le carbonate est rapide et complète. Lorsqu'elle est effectuée, le liquide de 3 est transféré dans une essoreuse, qui présente cette particularité que la totalité du liquide d'une opération y peut tenir. Cette essoreuse, qui était au repos, est mise progressivement en mouvement, et celui-ci peut être continué pendant la totalité de la durée d'une opération. C'est donc un séjour de l'ordre des heures et non plus des secondes, comme dans les centrifugeuses ou écrémeuses usuelles, que la bouillie fait dans cette essoreuse, et dans ces conditions les vitesses peuvent être très faibles et amener cependant une séparation parfaite entre un carbonate de chaux très compact et le liquide clair, lequel sera transféré en 1 pour recommencer le cycle des opérations, dont le parcours comporte quelques détails sur lesquels je n'insiste pas.

Or c'est précisément au sujet du carbonate de chaux résiduel résultant de la transformation du gypse que sont nées les espérances dont je parlais.

Dans la technique actuelle, ce carbonate de chaux est soigneusement lavé pour en récupérer le mieux possible le sulfate d'ammoniaque qu'il contient. On complique et l'on allonge ainsi, surtout dans mon cycle, l'ensemble des opérations. Or, pourquoi le laver, alors que ce corps quasi colloïdal, avec les 10 à 15 % de sulfate d'ammoniaque qu'il contient sans lavage, serait particulièrement précieux en apportant à la fois l'engrais et un amendement facilement assimilable aux sols décalcifiés, si répandus en France? On connaît particulièrement le cas de ces régions de la Sologne, où le calcaire est si curieusement déficient que sa teneur y atteint rarement 1 pour *mille*.

Ce carbonate résiduel, qui, sec, est pulvérulent, est d'un usage facile soit tel, soit à l'état de bouillie. S'il pouvait être livré pour le sulfate d'ammoniaque qu'il contient, compté lui-même à bas prix en raison de la simplification de la fabrication, si, d'autre part, le transport lointain pouvait en être envisagé, l'emploi de ce corps à raison de 2 à 3 tonnes à l'hectare, et dont l'épandage apporterait à la fois l'amendement et l'engrais, serait sans doute bien supérieur à celui des marnes et même des chaux qu'on emploie actuellement.

Mais on voit que pour que ces espérances se réalisent, il faudrait, d'une part, que le procédé que je viens de décrire soit appliqué et en fonctionnement; or il n'est pas exact que, comme on l'a dit, il soit dès maintenant employé à Toulouse, et l'on commence seulement à l'étudier dans les milieux compétents; il faudrait, d'autre part, que les transports par eau

soient possibles, et que pour cela les canaux d'intérêt local de la Sologne soient reliés au réseau général.

Je dois dire, en tout cas, que, désireux de me faciliter dès maintenant les essais sur ce point, M. Cartier, directeur de l'Office National de l'Azote de Toulouse, a bien voulu mettre gracieusement à ma disposition à Toulouse une centaine de tonnes de ce carbonate non lavé, avec l'autorisation d'en faire profiter quelques agriculteurs entreprenants de la région. Je l'en remercie vivement.

J'espère que la Commission Supérieure instituée pour l'aménagement de la Sologne pourra inscrire l'étude de cette question à son programme.

MAGNÉTISME. — *Les susceptibilités diamagnétiques des alcools butyliques.* Note de M. **Blas Cabrera** et Mlle **Hélène Colson**.

L'étude du diamagnétisme offre encore de nombreux problèmes dont la solution expérimentale est difficile, à cause des faibles valeurs des susceptibilités diamagnétiques. M. Pascal a fait le premier de telles études, mais la technique a été perfectionnée depuis. Il a formulé une loi d'additivité qu'exprime l'équation

$$\chi_m = \Sigma_i a_i \chi_{A_i} + \lambda;$$

χ_m, susceptibilité moléculaire d'une espèce chimique déterminée; χ_{A_i}, susceptibilité atomique de l'élément A_i; a_i, nombre d'atomes A_i dans la molécule; λ, une constante caractéristique de la structure de la molécule en question.

Nous préférons écrire plus simplement

$$\chi_m = \Sigma_i a_i A_i,$$

en modifiant la signification de χ_{A_i}; elle ne correspond pas à l'atome libre, mais à l'atome lié dans la molécule considérée : on peut penser que les actions mutuelles des différents atomes présents dans une molécule déforment leur configuration électronique et modifient les susceptibilités atomiques d'une façon déterminée par la structure de la molécule et caractéristique de celle-ci. Dans une première mise à l'épreuve de la loi d'additivité pour les alcools normaux $H(CH^2)^n OH$, MM. Cabrera et Falhenbrach ont été conduits à l'exprimer sous la forme

$$\chi_{alc} = n\chi_{CH^2} + \chi_H + \chi_{OH}.$$

Ils ont de plus montré que tous les atomes H liés au carbone présentent

la même susceptibilité χ_H d'ailleurs différente de $\frac{1}{2}\chi_{H_2}$. Mais cette identité de tous les atomes H, qui s'explique par la simplicité de constitution de cet atome, n'existe pas forcément pour les différents atomes d'un même élément présents dans la molécule : rien n'autoriserait à exprimer la loi d'additivité sous la forme

$$\chi_{\text{alc}} = n\chi_C + (2n+2)\chi_H + \chi_O$$

et on peut penser que les susceptibilités des différents isomères ne sont pas les mêmes.

Nous avons commencé l'examen de cette question en étudiant avec soin le groupe des *alcools butyliques*

alcool butylique normal...... $H.CH_2-CH_2-CH_2-CH_2OH$

alcool isobutylique.......... $H.C(CH_3)_2-CH_2OH$ (avec CH_3 au-dessus et CH_3 au-dessous de C)

alcool butylique secondaire... $H.CH_2-CH_2-C(CH_3)(H)-OH$ (avec CH_3 au-dessus et H au-dessous de C)

triméthylcarbinol............ $H.CH_2-C(CH_3)_2-OH$ (avec CH_3 au-dessus et CH_3 au-dessous de C)

La comparaison rigoureuse des susceptibilités pour les différents isomères exige que l'on fasse les mesures dans des conditions telles que la valeur de χ ne soit pas influencée par les petites modifications des agents extérieurs pendant la durée d'une mesure; en particulier, on doit déterminer, par l'étude des variations thermiques de χ, le domaine de températures pour lequel χ reste invariable : l'étude, étendue de $-79°$ à $+150°$C., nous a assurés de la constante de χ au 1/1000 près pour les alcools en question, au moins au-dessus de la température ambiante, et n'a mis en évidence une légère diminution qu'aux basses températures.

On compare chaque jour les différents alcools à l'eau distillée dont la susceptibilité spécifique est

$$\chi_{\text{eau}} = -0{,}7200[1 + 1{,}15(t - 20°).10^{-4}].10^{-6}.$$

Le rapport des actions magnétiques [rapport des déviations δ lues sur l'échelle (1)] sur des volumes égaux d'alcool et d'eau pareillement placés

---

(1) *Comptes rendus*, **212**, 1941, p. 1115.

dans le champ magnétique donne — au rapport de leurs masses, $m_{eau}/m_{alc.}$, près — le rapport de leurs susceptibilités apparentes χ' dans l'air

$$\frac{\chi'_{alc.}}{\chi'_{eau}} = \frac{\delta_{alc.}}{\delta_{eau}} \frac{m_{eau}}{m_{alc.}},$$

où

$$\chi' = \chi - \varkappa v$$

[$\varkappa$ (susceptibilité par cm³ d'air) $= 33,1(P_0/T^2).10^{-6}$ à la température absolue T sous la pression P_0 cm de mercure (à 0°); v, volume spécifique de la substance].

Les liquides sont contenus dans un tube cylindrique (A) de diamètre 6mm terminé par un tube capillaire dont chaque millimètre correspond à 0mm³,19; le volume total est 1cm³,2890 ± 0cm³,0002. Le tube sert en même temps de picnomètre, la mesure des masses d'eau et d'alcool fournissant le volume spécifique de chaque alcool avec une précision très suffisante pour les corrections dans lequel on doit l'utiliser :

Alcool.	Volume spécifique (cm³).
butylique normal.............	1,2241 (1 ± 0,0008)
isobutylique	1,2276 (1 ± 0,0018)
butylique secondaire..........	1,2260 (1 ± 0,0054)
triméthylcarbinol.............	1,2497 (1 ± 0,0082)

Le tableau suivant donne les valeurs $-\chi_m.10^6$ et les écarts ε des valeurs individuelles avec la moyenne correspondant à chaque alcool.

	Butylique normal.		Isobutylique.		Butylique secondaire.		Triméthyl-carbinol.	
	$-\chi_m.10^6$.	ε.	$-\chi_m.10^6$.	ε.	$-\chi_m.10^6$.	ε.	$-\chi_m.10^6$.	ε.
12-III-41..	58,14	+1,44	59,67	+1,84	59,43	+1,59	–	–
13-III- ..	55,28	–1,42	57,87	+0,04	–	–	56,25	–1,06
19-III- ..	57,03	+0,33	58,24	+0,41	–	–	57,66	+0,35
23-IV- ..	56,80	+0,10	57,51	–0,32	57,75	–0,09	56,94	–0,38
30-IV- ..	56,29	–0,41	56,48	–1,35	57,37	–0,47	56,65	–0,66
1- V - ..	56,75	+0,05	–	–	57,97	+0,13	57,84	+0,53
7- V - ..	55,36	–1,34	56,10	–1,73	56,84	–1,00	56,98	–0,33
12-VI- ..	57,15	+0,45	–	–	57,09	–0,75	–	–
19-VI- ..	57,62	+0,92	58,93	+1,10	58,10	+0,26	–	–
25-VI- ..	56,81	+0,11	–	–	58,19	+0,35	58,68	+1,37
Id. ..	56,68	–0,02	–	–	–	–	–	–
2-VII- ..	56,14	–0,56	–	–	–	–	57,49	+0,18
3-VII- ..	57,05	–0,65	–	–	–	–	57,55	+0,24
							57,10	–0,21
Moyennes..	56,70₀	±0,52	57,82₈	±0,97	57,84₂	±0,58	57,31₄	±0,54

Remarquons d'abord que la valeur donnée par MM. Cabrera et Fahlenbrach pour l'alcool butylique normal ($\chi_m = -55,74 \cdot 10^{-6}$) se trouve dans les limites des valeurs individuelles pour cet alcool. D'autre part, bien que le tableau précédent accuse des écarts moyens $\varepsilon\chi_m$ de l'ordre de 1/100, il montre aussi que les écarts journaliers ε sont sensiblement parallèles pour les différents alcools et il permet de conclure, avec une précision dépassant même celle à laquelle on peut donner χ pour chaque alcool, à des différences petites, mais appréciables entre les isomères. Voici les moyennes des différences journalières relatives aux alcools indiqués :

Isobutylique—Butylique normal..................	$(1,18 \pm 0,54) \cdot 10^{-6}$
Butylique secondaire—Butylique normal	$(1,14 \pm 0,25) \cdot 10^{-6}$
Triméthylcarbinol—Butylique normal	$(0,86 \pm 0,51) \cdot 10^{-6}$

Ces différences sont probablement dues à une déformation du carbone lors de la substitution à un atome H d'un groupe CH^3, l'effet (augmentation de $|\chi|$) paraissant être le même quelle que soit la place de l'atome H substitué. De plus on peut penser que la dissymétrie de l'ensemble de la molécule influe sur cette structure et tend également, semble-t-il, à augmenter la valeur de $|\chi|$.

MINÉRALOGIE. — *Spécification des argiles du Sidérolithique subordonnées à la formation des Sables du Périgord, en Dordogne.* Note([1]) de M. **Jacques de Lapparent.**

Les gisements d'argile qui ressortissent à la formation des Sables du Périgord, en Dordogne, sont depuis longtemps connus et exploités pour des fins diverses. On les tient pour kaoliniques. Cependant M. A. Lacroix a signalé la présence de *confolensite*, mélange de montmorillonite et de kaolinite, à Mouges, près de Thiviers ([2]). En connexion avec cette indication, une étude que nous venons de faire des amas argileux situés au Nord-Est d'une ligne Cadouin, Saint-Avit-le-Sénieur, Montferrand, Capdrot, au Sud de la Dordogne riv., nous a montré que les minéraux du groupe de la kaolinite qui les constituent y sont souvent associés à la montmorillonite.

([1]) Séance du 16 juillet 1941.

([2]) *Minéralogie de la France*, **1**, p. 482.

Le groupe même de la *kaolinite* est représenté soit par la kaolinite typique en petits cristaux vermiculaires du faciès bien connu, soit par l'*halloysite* telle que la définissaient jadis les minéralogistes, à savoir une argile compacte, non plastique, à cassure conchoïdale et dont les esquilles sont translucides sur leurs bords. L'halloysite de Dordogne fournit d'ailleurs une courbe thermique caractéristique du groupe kaolinique, mais avec un premier crochet endothermique important débutant à 120° et se terminant à 180°. Le radiogramme Debye-Scherrer est un radiogramme de kaolinite à 7 Å. Si cette halloysite put être à l'origine une halloysite à 10 Å, comme celle d'Angleur avec laquelle elle présente une grande similitude d'aspect extérieur, elle aurait déjà subi sa transformation; elle correspondrait alors aux *métahalloysites* de M. Mehmel. L'analyse chimique A montre qu'elle est typiquement halloysite au sens où Henry Le Chatelier l'entendait, pouvant être exprimée comme *kaolinite* + *eau*.

	SiO^2.	Al^2O^3.	Fe^2O^3.	FeO.	MgO.	CaO.	Na^2O.	K^2O.	TiO^2.	P^2O^5.	H^2O^-.	H^2O^+.	Total.
A....	43,46	37,11	0,33	traces	néant	0,12	0,02	0,30	traces	néant	4,98	13,84	100,16
B....	49,78	19,91	0,67	0,05	2,64	2,24	traces	traces	traces	traces	17,01	7,98	100,28
C....	47,84	28,82	1,00	0,05	1,29	1,60	0,23	0,19	traces	traces	9,03	10,33	100,38
D....	43,10	34,81	0,39	traces	0,12	0,44	traces	traces	traces	néant	8,19	13,31	100,36
E....	49,68	19,99	5,65	0,27	2,23	1,44	0,19	1,43	0,80	0,10	10,65	7,77	100,20
F....	41,40	18,10	7,40	0,70	2,70	1,60	0,20	1,10	–	–	16,30	10,50	100,00

(Analyses Raoult.)

Optiquement, elle est presque isotrope, seulement marquée de filasses de biréfringence excessivement faible.

Halloysite et kaolinite s'associent pour former des masses, blanches comme l'halloysite, mais d'aspect plus mat : les vermiculures de kaolinite sont saisies dans des filasses halloysitiques. Rappelons que M. A. Lacroix, dans sa *Minéralogie de la France* (1, p. 468 et 479) signale aux Eyzies, au Nord de la Dordogne riv., des filonnets d'halloysite dans le kaolin.

La *montmorillonite* forme des masses diaphanes, légèrement teintées de vert clair ou de rose, se coupant au couteau avec la plus grande facilité et susceptible de donner ainsi de minces copeaux. Le radiogramme d'une telle substance est typiquement celui des montmorillonites tant américaines qu'algéro-marocaines. La courbe thermique, elle aussi, ne laisse aucun doute sur la détermination de l'espèce; elle révèle toutefois la présence d'une petite quantité de kaolinite en mélange avec la montmorillonite. L'analyse chimique B montre qu'elle est magnésienne et calcique, ce qui souligne une fois de plus que *toutes* les montmorillonites sont magnésiennes;

elle permet de calculer un mélange de montmorillonite et de kaolinite exprimé formulairement par

Montmorillonite..	$(OH)^{31,4}.Al^{36}\,Mg^{11}.Si^{62,8}O^{137} - (OH)^{100,6}Si^{16,2} - 66\,H^2O$ ([3])
Kaolinite........	$(OH)^{8}.Al^{4}.Si^{4}O^{10}$

ce qui fait en poids 94 de montmorillonite et 6 de kaolinite pour 100 de la matière argile.

Au microscope cette montmorillonite apparaît en amas de filasses de haute biréfringence et de basse réfringence ainsi qu'il doit en être des montmorillonites.

En certaines masses argileuses la montmorillonite et la kaolinite se trouvent en proportions équivalentes : des vermiculures de kaolinite sont prises dans un ciment de montmorillonite. Il y a pénétration interfoliaire de la kaolinite par la montmorillonite et celle-ci joue, vis-à-vis de celle-là, le rôle d'une sorte de péritoine. L'analyse C montre que, par rapport à la précédente B, les proportions de MgO ont baissé de moitié. Elle correspond au mélange

Montmorillonite......	$(OH)^{16}.Al^{18}Mg^{6}.Si^{32}O^{80} - (OH)^{50}Si^{8} - 33\,H^2O$
Kaolinite............	$(OH)^{80}.Al^{40}.Si^{40}O^{100}$

ce qui fait en poids 48 de montmorillonite et 52 de kaolinite.

Le radiogramme ne souligne, comme on devait s'y attendre pour un tel mélange, que la kaolinite; la courbe thermique, d'allure générale kaolinique, est chargée d'accidents nettement symptomatiques de la montmorillonite.

La montmorillonite et l'halloysite sont le plus souvent en contact de la manière que voici : un nodule halloysitique est craquelé à sa périphérie et de la montmorillonite pénètre dans les craquelures, étant alors toujours associée à des amas vermiculaires de kaolinite dont elle forme encore un péritoine. On ne peut analyser qu'un mélange riche en halloysite, mais l'analyse D souligne par rapport à celle de l'halloysite pure l'introduction de MgO. La courbe thermique, d'allure évidemment kaolinique, est encore chargée d'accidents dus à la montmorillonite. Le radiogramme, qui a pu être fait sur une matière un peu plus riche en montmorillonite, est du type kaolinique, mais agrémenté d'une ligne faible correspondant à $d/n = 3,13$ Å, harmonique 5, dans la montmorillonite, de la réflexion sur (001), direction du feuillet élémentaire de la phyllite.

Certaines argiles vertes, de ton vert-de-gris, qui chargent les terres blanches sont plus difficiles à déterminer. Leur courbe thermique et leur

---

([3]) Mg représente les protoxydes et Al les sesquioxydes.

radiogramme inciteraient à les rattacher au groupe attapulgitique ([4]); elles présentent du fait de ces tests beaucoup d'analogie avec les terres de Lagny (S.-et-M.) ([5]). L'étude microscopique montre en outre que la montmorillonite doit participer à leur constitution. Elles sont bien magnésiennes et relativement riches en Fe^2O^3 (analyse E). Nous pensons qu'elles doivent être faites du mélange des trois argiles, kaolinite, attapulgite, montmorillonite, auxquelles seraient peut-être associée de la nontronite.

Les argiles dont il vient d'être question forment des amas à la base ou dans la masse des sables rouges du Sidérolithique. Stratigraphiquement elles sont à rapporter au Ludien et au Sannoisien. Sur cet ensemble repose la masse étendue et puissante des terres de *La Bessède* dont l'âge serait stampien. Il s'agit là de terres assez quartzeuses, d'un gris jaunâtre. L'analyse F répond de la composition de leur partie argile. Elles sont vraisemblablement, comme les argiles vertes dont il vient d'être question, faite du mélange kaolinite, attapulgite, montmorillonite.

M. **Lucien Cayeux** fait hommage à l'Académie d'un opuscule intitulé *Causes anciennes et Causes actuelles en Géologie* et formule la conclusion suivante : Il est nécessaire de réserver une place à des Causes anciennes à côté des Causes actuelles, dans l'étude des formations sédimentaires de l'écorce terrestre, si l'on veut faire appel à toutes les lumières susceptibles de nous en donner l'intelligence.

CORRESPONDANCE.

Le **Comité** constitué pour fêter la *quinzième année du décanat de* M. **Charles Maurain** à la Faculté des Sciences de Paris fait hommage à l'Académie de la plaquette frappée à cette occasion.

M. **André Marchaud** adresse des remercîments pour la distinction que l'Académie a accordée à ses travaux.

([1]) *Comptes rendus*, **212**, 1941, p. 971.
([2]) *Ann. Off. Comb. liq.*, n° 5, 1936, p. 910.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Les continus frontières d'une région et la représentation conforme.* Note de M. **Arnaud Denjoy**, présentée par M. Paul Montel.

Soit G la frontière d'une région plane D (ouverte, connexe). Nous dirons que G admet en un de ses points M l'*angle d'accessibilité* AMB *à partir de* D, si 1° quels que soient les rayons A′M, B′M intérieurs à l'angle AMB, ces deux rayons limitent entre eux un secteur de cercle ayant pour centre M et intérieur à D (sauf pour le sommet M du secteur), 2° ni AM ni BM ne sont intérieurs à un autre angle A_1MB_1 jouissant des propriétés précédentes.

Si cet angle est 2π et si G est continu, M est un *point de rebroussement de* G à pointe dirigée vers l'intérieur de D.

On peut construire des continus G_0, G_1, G_2, frontières de régions D_0, D_1, D_2, et possédant 1° *une infinité dénombrable de points de rebroussement dirigés vers* D; 2° ou bien (pour G_0) uniquement des points accessibles sous un angle au plus égal à $\pi/2$, ou bien (pour G_1 et G_2) *aucun point d'accessibilité angulaire positive.*

Enfin G_0 *et* G_1 *sont des courbes simples de Jordan*, G_2 est de l'espèce dont un exemple est donné dans ma Note du 7 juillet 1941, tel que tout arc-intervalle de Jordan intérieur à D et ayant ses extrémités sur G, divise D en deux régions ayant l'une et l'autre pour frontière la totalité de G.

Dans la représentation conforme $u = f(z)$ *des domaines* D_1 *ou* D_2 *sur le cercle* $C(|z| < 1)$, *il n'y a aucun point a de* $\Gamma(|z| = 1)$, auquel corresponde un point b de G de façon qu'une égalité d'un type analogue à

$$f(z) - b = [k + \varepsilon(z)](z - a)^m \log^p(z - a) \qquad [|k| > 0,\ \varepsilon(z) \to 0]$$

puisse être *vérifiée angulairement dans* C *au voisinage de a*, sauf pour une infinité dénombrable de points a correspondant aux points de rebroussement de G_2 et de G_3, et pour lesquels on peut faire en sorte que $m = 2$, $p = 0$. Ceci montre à la fois l'inutilité de rechercher s'il y a pour toute fonction $f(z)$ univalente dans C, des points de Γ où $f(z)$ admet une dérivée angulaire finie, et l'intérêt d'avoir déjà sur une plénitude de Γ, l'approximation angulaire $f(z) - b = o(\sqrt{z - a})$, si modeste puisse-t-elle paraître. En tout cas *l'exposant* $1/2$ *de* $z - a$ *ne correspond à aucune estimation immédiate de l'argument de* $f(z) - b$. Pour progresser à cet égard, il faudrait sans doute se contenter d'évaluations angulaires vraies

dans D et autour de a sur des épaisseurs radiales supérieures égales à 1, c'est-à-dire valables dans des secteurs de couronnes ayant leur centre en a et des rayons extrêmes à rapport non borné. Il semble que des études mi-topologiques, mi-métriques sur l'accessibilité de nature correspondante des continus G serait une utile préface à ces recherches.

Voici le principe de la construction de G_0. Soit $\gamma_1 = G^1$ une circonférence, D^1 son intérieur. Sur γ_1 marquons les sommets M_1^i d'un polygone régulier d'un nombre assez grand de côtés. Les points M_1^i feront partie de G; D_0 contiendra D^1. Traçons les quasi demi-cercles γ_2^i orthogonaux et extérieurs à γ_1, ayant pour extrémités M_1^i et M_1^{i+1}. Leur réunion forme une courbe simple G^2 limitant une région D^2 comprenant D^1 et dessinant un feston autour de D^1; D_0 contiendra D^2. Sur chacun des arcs γ_2^i nous prenons une suite de points M_2^j s'accumulant en M_1^i et M_1^{i+1} et suffisamment rapprochés pour que les quasi demi-cercles γ_3^h orthogonaux à γ_2^i et ayant pour extrémités deux points M_2^j consécutifs sur γ_2^i soient à distance positive des demi-cercles analogues festonnant la demi-circonférence γ_2^{i-1} ou γ_2^{i+1} la plus voisine. Les points M_2^j appartiendront tous à G_0; D_0 contiendra le domaine D^3 limité par la réunion G^3 de tous les γ_3^h. On recommence ainsi indéfiniment. G_0 est la limite des G^n. La construction est aisée à préciser.

Pour obtenir G_1 on modifie ainsi cette construction. On part encore de γ_1, des M_1^i et des γ_2^i. On étire en une ogive épointée chacun des quasi demi-cercles γ_3^h en lui donnant pour tangente en chacune de ses extrémités M_2^j la bissectrice de l'angle $M_1^i M_2^j M_1^{i+1}$. Généralement, ayant formé des arcs γ_n^s, on place sur chacun d'eux des points M_n s'accumulant aux extrémités de γ_n^s, et aussi serrés qu'il peut être utile. On joint deux points M_n^k consécutifs sur un même γ_n^s par un arc γ_{n+1}^m suffisamment étiré, et ayant en ses extrémités des tangentes convenablement choisies. La courbe de Jordan limite G_1 est telle que tout point M de G_1 distinct des M_n^k est atteint depuis D_1, en traversant une suite de cordes $M_p^r M_p^l$ dont on voit au plus du point M un segment sous un angle tendant vers zéro.

Dans un champ $0 < v < \mu < 2$, soit $\varphi(v)$ une fonction positive non décroissante, telle que $\int_0^\mu dv\,\varphi(v) < \infty$, et $\psi(v) = \int_0^v \varphi(v)\,dv < 2 - \epsilon$. Par exemple, $\psi(v) = kv^\gamma (1 < \gamma < 2)$ ou $\psi(v) = kv^2 \log^p 1/v$ $(p < 1)$ etc. Soit enfin $\Delta_\psi(\alpha)$ le voisinage de $a = e^{i\alpha}$ limité par la courbe $c_\psi(\alpha)$, savoir $1 - |z| = \psi(|z - a|)$. Le lecteur de ma Note du 23 juin aura remarqué qu'il existe une plénitude E_ψ de Γ aux points a de laquelle $f(z)$ *tend vers une limite unique b quand z tend vers a dans* $\Delta_\psi(\alpha)$. *La courbe* $c_\psi(\alpha)$ *a un contact d'ordre maximum égal à* 1 *avec* Γ. Mais, comme on ne peut pas dépasser toutes les fonctions ψ vérifiant les conditions posées par une infinité dénombrable d'entre elles, il n'est pas certain qu'il y ait un seul point de Γ où, quel que soit ψ présentant les caractères dits, $f(z)$ soit continu au point a dans $\Delta_\psi(\alpha)$.

Supposons que $\varphi(2v)/\varphi(v)$ soit borné. Soient $z=\zeta e^{i\alpha}$, $x=\xi e^{i\alpha}$, $|z|=|\xi|=r$, $v=|z-a|=|1-\zeta|$, et $c(\alpha)$ la courbe $1-r=\psi(v)$ décrite par z, d'où $|dz|\sim dv$ (le signe $\sim$ liant deux quantités dont le rapport et son inverse sont bornés). Dans l'inégalité

$$\left|\int_{c(\alpha)}\frac{f'(z)}{z-x}dz\right|^2<\int_{c(\alpha)}|f'(z)|^2\varphi(v)\,dv\int_{c(\alpha)}\frac{dv}{\varphi(v)|\zeta-\xi|^2},$$

la dernière intégrale, si $1-|\xi|>2\psi(|1-\xi|)$, équivaut à $|1-\xi|/(1-|\xi|)^2$ quand ξ tend vers 1. On en conclut que, *pour tout point a d'une plénitude de* Γ *et sur tout chemin ayant avec* Γ *un contact d'ordre maximum inférieur à* 1 *au point* a [*ou même situé dans un* $\Delta_\psi(a)$],

$$|f'(z)|=o\left(\frac{\sqrt{|z-a|}}{1-|z|}\right)$$

quand z tend vers a.

ULTRASONS. — *Étude des ondes stationnaires ultrasonores dans les liquides.* Note (¹) de M. **Georges Goudet**, présentée par M. Aimé Cotton.

Les ondes stationnaires ultrasonores dans les liquides permettent de réaliser la modulation de la lumière en haute fréquence (²).

L'objet de cette Note est de préciser les conditions de leur emploi en vue de cette application.

La source d'ultrasons est une lame de quartz piézoélectrique Q à faces perpendiculaires à l'axe électrique, disposée parallèlement à un réflecteur plan métallique R. Un liquide L remplit l'espace entre Q et R.

La lame Q est pourvue d'armatures métalliques d'inertie négligeable entre lesquelles on établit une différence de potentiel sinusoïdale $U=U_1e^{i\omega t}$. Il se produit alors en tout point du quartz, du liquide et du réflecteur une oscillation forcée de même fréquence N.

L'élongation y et la pression p peuvent être calculées en fonction de U, si l'on applique à Q les deux lois de la piézoélectricité (³) et si l'on exprime la continuité de l'élongation et la pression aux deux surfaces de séparation.

(¹) Séance du 16 juillet 1941.

(²) Lucas et Biquard, *Journ. de Phys.*, 3, 1932, p. 464; Maercks, *Phys. Z.*, 37, 1932, p. 562; Becker, *Z. Hochfrequenz*, 48, 1936, p. 562.

(³) Biquard, *Rev. Ac.*, 3, 1934, p. 104.

Dans le cas où Q est excitée sur sa fréquence propre ou sur celle de l'un de ses harmoniques impairs, on trouve pour valeur de l'amplitude complexe aux ventres d'amplitude dans le liquide,

$$y_v = \pm \frac{2}{n\pi}\,\frac{\rho_1 V_1}{\rho_2 V_2}\,\frac{1+\sqrt{R}\,e^{-2\beta_2 d}}{e^{im\pi}+\sqrt{R}\,e^{-2\beta_2 d}\,e^{-im\pi}}\,\delta U_1;$$

δ, module piézoélectrique principal du quartz;
R, pouvoir réflecteur du plan métallique $(\rho_3 V_3 - \rho_2 V_2)^2/(\rho_3 V_3 + \rho_2 V_2)^2$;
ρ_1, ρ_2, ρ_3, masses spécifiques respectives du quartz, du liquide et du réflecteur;
V_1, V_2, V_3, vitesses respectives du son dans les mêmes milieux;
β_2, coefficient d'absorption du son dans le liquide;
d, distance du quartz au réflecteur;
λ_2, longueur d'onde ultrasonore dans le liquide;
$m = 2d/\lambda_2$;
n, numéro de l'harmonique utilisé.

La condition de résonance est $m = (2m_0 + 1)/2$, m_0 étant entier.

y_v est alors maximum et égal à Y_v,

$$Y_v = \pm \frac{2}{in\pi}\,\frac{\rho_1 V_1}{\rho_2 V_2}\,\frac{1+\sqrt{R}\,e^{-2\beta_2 d}}{1-\sqrt{R}\,e^{-2\beta_2 d}}\,\delta U_1.$$

Soient Δm une petite variation de m à partir d'une des valeurs de résonance, $\Delta|y_v|$ la variation correspondante de $|y_v|$ et μ le coefficient de température $-(dV_2/V_2\,d\theta)$,

$$\frac{\Delta|y_v|}{|y_v|} = -\frac{\pi^2}{2}\left(\frac{1+\sqrt{R}\,e^{-2\beta_2 d}}{1-\sqrt{R}\,e^{-2\beta_2 d}}\right)^2 \Delta m^2.$$

D'autre part

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{\Delta V_2}{V_2} + \frac{\Delta N}{N} = \mu\,\Delta\theta + \frac{\Delta N}{N};$$

$\Delta N/N$ peut être rendu négligeable vis-à-vis de $\mu\,\Delta\theta$. Donc, si l'on veut que $\Delta|y_v|/|y_v|$ soit inférieur à ε, il faut réaliser la condition

$$\Delta\theta^2 < \frac{2}{\pi^2\mu^2 m^2}\left(\frac{1-\sqrt{R}\,e^{-2\beta_2 d}}{1+\sqrt{R}\,e^{-2\beta_2 d}}\right)^2 \varepsilon.$$

La variation correspondante de la phase du mouvement est

$$\Delta\psi = \frac{1+\sqrt{R}\,e^{-2\beta_2 d}}{1-\sqrt{R}\,e^{-2\beta_2 d}}\,m\,\mu\,\Delta\theta.$$

A la résonance l'amplitude de pression aux ventres de pression est

$$P_v = \pm \frac{4N}{in}\,\rho_1 V_1\,\frac{1+\sqrt{R}\,e^{-2\beta_2 d}}{1-\sqrt{R}\,e^{-2\beta_2 d}}\,\delta U_1$$

et, aux nœuds de pression voisins du quartz,

$$P_N = \pm \frac{4N}{n} \rho_1 V_1 \delta U_1,$$

en quadrature avec la précédente.

La puissance dépensée est

$$W = \frac{8N^2}{n^2} \frac{\rho_1^2 V_1^2}{\rho_2 V_2} \frac{1 + \sqrt{R}\, e^{-2\beta_2 d}}{1 - \sqrt{R}\, e^{-2\beta_2 d}} \delta^2 U_1^2.$$

Influence de la fréquence. — La variation ΔN de fréquence qui réduit Y_v à $Y_v/\sqrt{2}$ est donnée par

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{n\pi} \frac{\rho_2 V_2}{\rho_1 V_1} \frac{1 - \sqrt{R}\, e^{-2\beta_2 d}}{1 + \sqrt{R}\, e^{-2\beta_2 d}}.$$

Application à un projet de modulateur. — Lame de quartz excitée sur son harmonique 3, de fréquence $N = 9{,}558.10^6$. Réflecteur d'acier. Liquide : xylène $d = 2^{cm},8$; $m = 400$; $U = 40$ volts; $1 + \sqrt{R}\, e^{-2\beta_2 d}/1 - \sqrt{R}\, e^{-2\beta_2 d} = 4{,}6$. Dans ce cas

$$Y_v = 11\,A, \qquad P_v = 0{,}75 \text{ atm.} \qquad P_N = 0.16 \text{ atm.} \qquad W = 0{,}1 \text{ watt cm}^2, \qquad \frac{\Delta N}{N} = 2.10^{-3}.$$

Pour $\varepsilon = 0{,}02$, $\Delta\theta = 0^\circ{,}01$ et $\Delta\Psi = 4^\circ$.

La variation de l'amplitude du mouvement des ventres et de la phase Ψ de ce mouvement en fonction de m sont représentées dans un intervalle m_0, $m_0 + 1$ par des courbes qui ont l'allure générale de courbes de résonance. Dans le cas numérique envisagé les valeurs remarquables de $|y_v/\delta U_1|$ et de Ψ sont données par le tableau de variation

m.	m_0		$m_0 + \frac{1}{2}$		$m_0 + 1$
$\left\lvert \frac{y_v}{\delta U_1} \right\rvert$	2,7	↗	13	↘	2,7
Ψ	0°	↗	90°	↗	180°

Cet exemple montre qu'il est difficile d'augmenter beaucoup d au delà de la valeur choisie sans s'exposer à une instabilité résultant de l'influence de la température. De plus, une telle augmentation réduirait le rapport P_v/P_N et par suite la profondeur de modulation.

OPTIQUE. — *Polarisation de la lumière diffusée par la vapeur de mercure.* Note de M. **Robert Lennuier**, présentée par M. Aimé Cotton.

Les atomes des gaz inertes, éclairés en lumière naturelle, diffusent (à 90 degrés des rayons incidents) une lumière totalement polarisée [1]. Ce fait expérimental traduit l'isotropie des atomes ^1S à couches électroniques complètes. J'ai cherché à vérifier de la même manière l'isotropie des atomes dans la vapeur de mercure. Il s'agit encore d'atomes ^1S, mais à couche extérieure incomplète (deux électrons seulement).

Une goutte de mercure fut introduite dans un tube de silice soigneusement vidé. Ce tube a la forme d'une croix; une extrémité de chaque branche est fermée par un regard travaillé optiquement; l'autre extrémité, recourbée en corne, constitue un piège à lumière. L'ensemble du tube est porté à une température de 400° C.; l'une des cornes, qui contient la goutte de mercure liquide, est maintenue à une température voisine de 360° C. qui détermine la pression de la vapeur.

Il n'est pas nécessaire que le rayonnement incident soit monochromatique, mais il doit être très intense.

J'ai pris comme source une lampe à vapeur de mercure sous forte pression Philora S.P.500. J'ai évité la fluorescence verte de la vapeur de mercure du tube en croix en arrêtant les radiations ultraviolettes de la lampe par un écran jaune Schott G.G.3, et j'ai réduit le plus possible la lumière parasite en recouvrant la surface externe du tube d'un enduit noir de graphite colloïdal.

La lumière diffusée transversalement est dédoublée par un prisme biréfringent en deux faisceaux transportant respectivement les composantes perpendiculaire et parallèle au plan de diffusion, d'intensités I et i, et l'on mesure, par photographie, le facteur de dépolarisation $\rho = i/\mathrm{I}$.

J'ai déterminé pour cela les temps de pose t et T nécessaires pour obtenir avec le même noircissement, sur la même plaque sensible, les intensités I et i. On a alors

$$\rho = \frac{i}{\mathrm{I}} = \left(\frac{t}{\mathrm{T}}\right)^{0,9}.$$

Les durées de pose t étaient de 10 secondes environ; les durées de pose T, de

---

[1] J. Cabannes, *Comptes rendus*, 171, 1920, p. 852; J. Cabannes et A. Lepape, *ibid.*, 179, 1924, p. 325; A. Rousset, *ibid.*, 204, 1937, p. 1725.

1 heure 30 minutes. La précision est très limitée par la lumière que réfléchissent les parois du tube. J'ai amélioré la comparaison des images I et *i* en faisant apparaître, sous l'image I, un fond artificiel aussi semblable que possible à celui qui apparaît sous l'image *i*. Il suffisait pour cela d'effectuer une longue pose sur le tube froid puis, sans déplacer la plaque sensible, d'ajouter la pose courte donnant I.

La valeur de ρ ainsi obtenue est voisine de 0,003; elle est certainement inférieure à 0,004. Or la correction de convergence des faisceaux, évaluée d'après les résultats expérimentaux de Rousset, atteint 0,002. D'autre part toutes les causes d'erreur dont l'intervention peut être envisagée entraînent une augmentation de la valeur mesurée par rapport à la valeur réelle de ρ.

Ces expériences montrent donc que la dépolarisation de la lumière diffusée par la vapeur de mercure est inférieure à 0,002. L'isotropie de l'atome de mercure est comparable à celle des atomes inertes des gaz rares, dans la limite de précision des mesures.

RAYONS X. — *Un nouveau type d'émission dans le groupe* Lα *des éléments lourds*. Note (¹) de Mlle **Yvette Cauchois**, présentée par M. Aimé Cotton.

Au cours de recherches sur les satellites Lα des éléments 62 à 92 (²) j'avais observé plusieurs émissions dont j'avais réservé la publication faute de données expérimentales suffisantes; l'une d'elles apparaît indubitablement sur de récents clichés du bismuth (³), ce qui m'a décidée à en faire une rapide étude systématique. A ma connaissance aucun auteur ne l'a encore signalée.

Les spectres, pris dans des conditions très variées, sont dus à plusieurs micas et quartz courbés sous 20 et 40^{cm} et différents systèmes réflecteurs en divers ordres. Les émissions rapportées ici se manifestent pour un temps de pose convenable, une dispersion suffisante et un minimum de rayonnements diffusés et continu parasites. Il ne s'agit pas de raies dues à des

(¹) Séance du 7 juillet 1940.

(²) Y. Cauchois, *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 721; **202**, 1936, p. 2068; **203**, 1936, p. 398; **205**, 1937, p. 519.

(³) Y. Cauchois, *Comptes rendus*, **212**, 1941, p. 1136.

impuretés, ni à des réflexions multiples dans le fond continu. Les mesures sont difficiles; mes nombres ne prétendent pas à une grande précision.

Les satellites rapportés ci-dessous avec la notation α_s, sont les plus

	α_s.			α_a.		
	λ u. x.	ν/R.	Δν/R à α_1.	λ u. x.	ν/R.	Δν/R à α_1.
92	Structures Br abs. K			899,5	1013,1	+10,3
90	962,3	947,0	−8,2	944,6	964,7	+ 9,5
88	1010,5	901,8	−7,1	994,9	915,9	+ 7,0
83	1149,2	793,0	−5,3	1133,0	804,3	+ 6,0
80	1245,6	731,6	−4,1	1230,4	740,6	+ 4,9
79	1280,8	711,5	−3,9	1265,8	719,9	+ 4,5
78	1317,3	691,8	−3,6	1302,8	699,5	+ 4,1
75	1435,1	635,0	−2,3	α^x	(639,9)	(+ 2,6)
74	1477,8	616,6	−1,9	1468,7	620,5	+ 2,0
73	1522,1	598,7	−1,3	1514,7	601,6	+ 1,6
72	Zr Kα_1^{II}	(580,9)	(−1,0)	$\alpha' \alpha^x$	(583,0)	(+ 1,1)

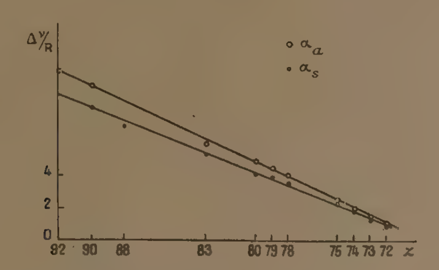
intenses de ceux qui apparaissent sur mes clichés entre α_1 et α_2, exception faite en général de ceux que j'ai déjà publiés sous la notation α^z; il y en a d'autres encore, même au delà de α_2, mais je les laisserai de côté pour le moment. Les raies α_s sont relativement intenses et bien définies sur mes clichés de Th, Bi, Hg, Au et Pt; elles sont plus faibles pour les éléments plus légers. Les structures K du brome entre U α_1 et U α_2 ne permettent aucune conclusion quant à U α_s. L'échantillon de 72 contenait une forte proportion de Zr; nul résultat net ne peut être obtenu pour Ct α_s, vu la possibilité de parution de ZrK α_1 en deuxième ordre sur premier. Sur des clichés relatifs au Ra pris par M. Hulubei (1), α_s semble présente, mais une faible émission parasite Tl β est très gênante. Je n'ai pu étendre les observations aux terres rares par suite de l'étalement de α_1 sur les poses longues.

Je crois α_s apparentée à α_1.

La différence (négative) de fréquence entre α_s et α_1 décroît régulièrement avec le numéro atomique, et, en gros, linéairement. La différence (positive) relative à α_2 ne montre pas une décroissance régulière; il ne semble donc pas s'agir d'un satellite de α_2 analogue à ceux de α_1 bien connus : $\alpha^x \alpha^{ix}$ ou α'. Ces derniers constituent dans leur ensemble une émission généralement considérée comme due à des atomes *doublement*

(1) H. Hulubei, *Journal de Phys. et le Rad.*, 7e série, 8, 1937, p. 260-267.

ionisés en couche M. Coster et Kronig (5) ont suggéré un mécanisme qui peut conduire à cette double ionisation avec une probabilité suffisante, par l'intermédiaire d'une transition sans rayonnement. On a montré (6) que, par exemple, pour l'or on doit attendre de plus une faible bande complexe vers les grandes ondes par rapport à α_1. Une telle interprétation s'applique peut-être aux satellites α^{v} que j'ai mis en évidence, mais me semble exclue pour les raies α_s, plus définies, plus intenses et plus séparées de α_1 qu'on ne pourrait le prévoir. Pour les expliquer on peut penser à



des mécanismes atomiques qui fassent intervenir, outre les deux niveaux internes, ici L_{III} et M_V, encore deux niveaux *extérieurs*; une équation atomique telle que $3d\,5p \rightarrow 2p\,5s$ ou analogues, conduirait dans ce sens à l'ordre de grandeur des $\Delta(\nu/R)$ expérimentaux. Des hypothèses de ce genre ont été plusieurs fois envisagées dans l'interprétation de diverses émissions *hors-diagramme* (ainsi le *double-jump* de Richtmyer), mais furent rejetées car elles ne pouvaient rendre compte des intenses satellites de grandes fréquences qu'il s'agissait alors d'interpréter.

L'existence de raies de fréquence inférieure à celle de la raie mère suggère une lointaine analogie avec l'effet Raman; il s'agirait peut-être ici d'une sorte d'*effet Raman interne* dans l'atome émissif même. A l'appui de cette hypothèse, j'ai cherché d'éventuelles raies *antistokes* correspondantes. J'ai effectivement trouvé une suite d'émissions de longueurs d'onde inférieures à celles des α_1, encore plus faibles que α_s, comme on doit s'y attendre et généralement plus séparées de α_1 que α^{v} et α^{iv}. Je les ai désignées par α_a. Cependant les différences de fréquence avec α_1 sont un peu supérieures à celles des α_s. Mais ceci pourrait se comprendre dans

---

(5) D. Coster et R. de L. Kronig, *Physica*, 2, 1935, p. 13.
(6) F. K. Richtmyer et E. G. Ramberg, *Phys. Rev.*, 51, 1937, p. 925.

l'hypothèse envisagée. En effet, pour l'atome Z, où E_1 et E_2 sont deux niveaux extérieurs, on aurait schématiquement

$$\nu_{\alpha_1} = L_{III} - M_V, \qquad \nu_{\alpha_s} = (L_{III} + E'_2) - (M_V + E''_1), \qquad \nu_{\alpha_a} = (L_{III} + E'_1) - (M_V + E''_2);$$

E''_1 et E''_2 doivent être un peu supérieures à E_1 et E_2 de Z; E'_2 et E'_1 un peu inférieures à E_2 et E_1 de l'atome $Z + 1$.

Par suite, on doit avoir approximativement

$$(\Delta\nu)_s \sim -[(E_1)_Z - (E_2)_{Z+1}] \qquad \text{et} \qquad (\Delta\nu)_a \simeq (E_1)_{Z+1} - (E_2)_Z,$$

donc

$$(\Delta\nu)_a > |(\Delta\nu)_s|.$$

Les deux groupes de satellites rapportés ici pour la première fois semblent représenter un nouveau type d'émissions, susceptibles de se prêter à une étude théorique intéressante.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le refroidissement des mélanges binaires.* Note de M. Schatzman.

Il est possible de préciser plus qu'on ne l'a fait [1] la forme du solidus *fictif*, obtenu lors d'un refroidissement d'un mélange binaire, effectué trop rapidement pour laisser place à la diffusion nécessaire pour l'obtention de l'équilibre thermodynamique.

Les hypothèses qui ont servi de base au calcul sont les suivantes :

1° le solide est hétérogène;

2° le liquide est homogène et est en équilibre avec la couche superficielle du solide;

3° il n'y a pas de diffusion, c'est-à-dire que la composition du solide en un point ne varie pas au cours du temps.

Voici un résumé des résultats obtenus :

Notations. — Soient $A_1(T)$ et $A_2(T)$ les titres du liquide et du solide à la température T. L'origine des titres coïncide avec le point singulier du solidus et du liquidus au voisinage duquel se fait l'étude du refroidissement (point d'eutexie dans le cas d'isodimorphisme; minimum dans le cas d'isomorphisme avec minimum; point de fusion du constituant qui fond le plus bas dans le cas d'isomorphisme sans minimum).

---

(1) Voir Portevin, *Traité de Chimie minérale* de Paul Pascal, 11, p. 189.

Soient T_0 la température initiale, A_{10} et A_{20} les titres correspondants. Soit Θ la température du point singulier.

Soit α le titre moyen du solide (solidus fictif). Soit x la masse de liquide, la masse totale étant prise pour unité.

Relations fondamentales. — On trouve aisément

$$\log x = \int_{T_0}^{T} \frac{A'_1\,dT}{A_2 - A_1},$$

$$\bar{\alpha} = \frac{A_{10} - A_1 x}{1 - x}.$$

Pour $T - T_0$ petit, on a

$$\bar{\alpha} = A_{20} + (T - T_0)\,\frac{A'_{20}}{2} + \ldots.$$

Le coefficient angulaire $dT/d\bar{\alpha}$ du solidus fictif est double de celui du solidus correspondant à l'équilibre thermodynamique (nous dirons du solidus *réel*).

Isodimorphisme avec eutectique. — Quelle que soit la température initiale, lorsque T tend vers Θ, l'intégrale reste finie : il reste une quantité non nulle de liquide de composition eutectique qui se prend en masse, à température constante; le palier eutectique expérimental est donc notablement élargi.

Isomorphisme sans minimum. — Le solidus fictif a une forme qui dépend du solidus réel et du liquidus. Une étude approchée peut être faite en remplaçant le solidus réel et le liquidus par leur tangente au voisinage de $T = \Theta$. Soit $\lambda = [A'_1/(A'_2 - A'_1)]_\Theta$. On a

$$\left(\frac{dT}{d\bar{\alpha}}\right)_\Theta = 0 \text{ pour } \lambda < 1, \qquad \left(\frac{dT}{d\bar{\alpha}}\right)_\Theta = \infty \text{ pour } \lambda > 1, \qquad \left(\frac{dT}{d\bar{\alpha}}\right)_\Theta = \left(\frac{2}{A'_2}\right)_\Theta \text{ pour } \lambda = 1.$$

Isomorphisme avec mnimum. — Il faut distinguer les cas suivants :

a. Les différences de température $T_1 - \Theta$ (liquidus) et $T_2 - \Theta$ (solidus) sont des infiniment petits du même ordre. La température Θ est atteinte lorsque disparaît la dernière goutte de liquide. Au voisinage de $T = \Theta$, on peut poser

$$T_1 - \Theta \simeq \left(\frac{A}{m_1}\right)^{a_1} \qquad \text{(liquidus)},$$

$$T_2 - \Theta \sim \left(\frac{A}{m_2}\right)^{a_1} \qquad \text{(solidus)},$$

d'où

$$\log x \simeq \frac{a_1 m_1}{m_2 - m_1} \log \frac{T - \Theta}{T_0 - \Theta},$$

en posant $a_1 m_1/(m_2-m_1)=\lambda$, suivant que $\lambda<1$, $\lambda>1$, ou $\lambda=1$, on a

$$\left(\frac{dT}{d\bar{\alpha}}\right)_\Theta = 0, \quad \infty \quad \text{ou} \quad \frac{T_0-\Theta}{A_{10}}.$$

b. Les différences de température $T_1-\Theta$ et $T_2-\Theta$ sont des infiniment petits comparables d'ordre différent. Lorsque la température Θ est atteinte il reste une quantité non nulle de liquide dont le titre est celui du minimum.

Le coefficient angulaire, $(dT/d\bar{\alpha})_\Theta$, égale zéro. Soit $r(T_0)$ la quantité de liquide restante à la température Θ; on a $(dr/dA_{10})_\Theta=\infty$.

c. Les différences de température $T_1-\Theta$ et $T_2-\Theta$ sont des infiniment petits non comparables. Lorsque la température Θ est atteinte, il reste une quantité non nulle de liquide.

Les résultats de ces deux derniers paragraphes confirment les résultats expérimentaux. Dans les mesures faites sur de petites quantités de matière, trop rapidement refroidies, on observe un affaissement du solidus au-dessous de sa forme réelle (d'ailleurs sans jamais descendre au-dessous de la température Θ, ce que les considérations théoriques confirment). Cet affaissement risque de faire prendre un cas d'isomorphisme avec minimum pour un cas d'isodimorphisme avec eutexie. La détermination de $r(T_0)$ en fonction de A_{10} permettrait de trancher la difficulté, car $(dr/dA_{10})_\Theta$ est infini dans le premier cas et fini dans le second.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effets thermiques produits au cours de l'adsorption d'acétone par les nitrocelluloses*. Note (1) M. **Édouard Calvet**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

J'ai poursuivi l'étude calorimétrique de l'adsorption d'acétone par les nitrocelluloses qui a déjà fait l'objet d'une récente Note (2) de M. Henri Izac et de moi-même.

Nous avions trouvé que les quantités de chaleur dégagées sont proportionnelles aux masses d'acétone adsorbées. L'effet thermique est de 3900 cal-g par mol-g d'acétone adsorbée.

Nous avions dû arrêter nos expériences après l'adsorption de $3^{\text{mol}},27$ d'acétone par chaînon C^6 de nitrocellulose; l'adsorption étant devenue

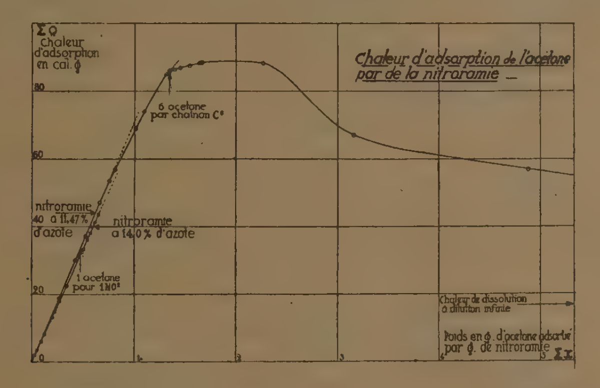
(1) Séance du 16 juillet 1941.
(2) *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 542.

trop lente pour une évaluation convenable de la chaleur dégagée. La gélatinisation ne s'était pas encore produite à cet instant.

J'ai repris ces expériences avec de la nitroramie à 11,47 % d'azote et avec le même dispositif calorimétrique. J'ai pu cette fois tracer à peu près complètement la courbe qui donne les effets thermiques produits par l'adsorption de quantités croissantes d'acétone jusqu'à dissolution totale. La température au cours de ces expériences est restée égale à 16°,5.

On est parti de 374^{mg} de nitroramie maintenue dans le vide en présence de P^2O^5 jusqu'à poids constant et d'acétone pure bien desséchée. On a effectué une première série de 20 mesures représentant une durée totale d'adsorption de 900 heures. La gélatinisation a été obtenue dès la première mesure. Le phénomène d'adsorption relativement rapide au début (adsorption d'environ 10^{mg} d'acétone par heure et par gramme de nitroramie) devient ensuite de plus en plus lent. Il n'était que d'environ $0^{mg},5$ par heure et par gramme de nitroramie dans les dernières mesures. Après la vingtième mesure, la quantité totale d'acétone adsorbée était de $2^{g},27$ par gramme de nitroramie. On a alors introduit dans le tube contenant le gel de nitrocellulose de l'acétone liquide par petites portions en évaluant chaque fois le phénomène thermique correspondant.

Le graphique ci-dessous donne les résultats de l'ensemble des mesures [3].



Étude de la courbe $\Sigma Q = f(\Sigma x)$. — Comme pour la nitroramie à 14 % d'azote, *la chaleur dégagée* ΣQ *cal-g est, au début, positive et elle est parfaitement proportionnelle à la quantité d'acétone adsorbée* Σx *g jusqu'à la fixation d'environ* 3^{mol} *d'acétone par chaînon* C^6. *Le quotient* $\Sigma Q / \Sigma x$ *est*

---

(3) Pour le détail de ces expériences, voir un Mémoire des *Annales de la Faculté des Sciences de Marseille* (sous presse).

égal à 70,5, très peu supérieur à celui qui avait été trouvé pour la nitroramie à 14,0 % d'azote.

La gélatinisation qui commence à se produire pour la fixation de 1^{mol} *d'acétone par chaînon* C^6 *ne produit donc aucune modification dans le phénomène thermique; de même le point correspondant à la fixation de* 1^{mol} *d'acétone par radical* NO^2 *ne présente aucune particularité.*

Puis l'effet thermique diminue très légèrement. La valeur de dQ/dx encore égale à 70,5 au point correspondant à la fixation de 3^{mol} d'acétone par chaînon C^6 devient égale à environ 50 un peu avant d'atteindre le point correspondant à 6^{mol} d'acétone par chaînon C^6. Pour ce point, on observe une *variation brusque de* dQ/dx : on passe de la valeur 50 à la valeur 8. Cette discontinuité est très remarquable et elle paraît être l'indice de la *formation d'un complexe nitrocellulose hexacétonique.*

On a ensuite affaire à *un maximum* de l'effet thermique atteint quand le poids d'acétone fixé est égal à deux fois environ celui de la nitroramie. *Ce maximum est de* $+88,4$ *cal/g de nitroramie. Il est environ cinq fois plus grand que la chaleur de dissolution totale de la nitroramie* que j'ai mesurée et trouvée égale à 17,5 cal ([3]). Cet effet thermique est relativement considérable. Il représente 22680 cal *pour un chaînon* C^6.

Si l'on prolonge l'adsorption ou si l'on ajoute au gel de l'acétone liquide, on observe un *refroidissement* intense (alors que la chaleur de dissolution est positive). La courbe $\Sigma Q = f(\Sigma x)$ est asymptotique à la droite $Q = 17,5$ cal (chaleur de dissolution totale).

Ces résultats sont en accord complet avec les conceptions que j'avais développées en 1938 sur le mécanisme de la dissolution à propos de l'adsorption des solvants par les corps solubles ([4]).

([3]) On comprend par ce résultat combien sont imprudentes les évaluations de MM. Kargin et Papkov (*Acta Physicochimica U. R. S. S.*, 3, 1935, p. 839), qui admettaient comme maximum de la chaleur dégagée par l'adsorption la chaleur totale de dissolution et qui en déduisaient la formule d'un composé défini nitrocellulose-acétone (1^{mol} d'acétone par NO^2). Leur conclusion ne peut être retenue.

([4]) E. Calvet, *J. Chim. Phys.*, 35, 1938, p. 69.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'hydrolyse de l'arséniate tricalcique.* Note de M. **Henri Guérin**, présentée par M. Paul Lebeau.

Divers auteurs ont conclu à l'hydrolyse de l'arséniate tricalcique : les uns à la température ordinaire ([1]), les autres seulement à 90 ([2]) ou 100° ([3]).

Au cours de recherches sur le système As^2O^5—OCa—OH^2 entre 17 et 90° ([4]), j'ai montré que ce composé n'était hydrolysable qu'à partir de 60° : à 60 comme à 90°, l'arséniate tricalcique est en effet en équilibre avec des solutions caractérisées par un rapport moléculaire OCa As^2O^5 toujours inférieur à 3. De plus les phases liquides en équilibre avec les mixtes arséniate tricalcique-arséniate tétracalcique variant entre certaines limites à 60 comme à 90°, j'ai été amené à considérer ces mixtes comme des solutions solides.

Or l'examen des spectres X des produits résultant de l'hydrolyse de l'arséniate tricalcique indique qu'il s'agit non de solutions solides, mais de mélanges d'arséniates tri- et tétracalciques. On pouvait dès lors supposer que la variation de la composition des solutions en équilibre avec ces mélanges à une même température était due à la présence des produits de l'attaque des récipients dans lesquels s'effectuaient les essais. Cette attaque se manifeste effectivement à 60 et 90° en milieu basique par la présence de silice dans les précipités (0,5 à 2 %) et dans les solutions (0,005 à 0,015 %).

En substituant aux flacons de verre pyrex employés une fiole en cuivre, on observe que les solutions en équilibre avec les mélanges arséniate tricalcique-arséniate tétracalcique sont caractérisées par des rapports OCa/As^2O^5, supérieur à 3 à 60°, très voisin de 3 à 90°, ce qui indiquerait que l'arséniate tricalcique n'est pas hydrolysable dans ces conditions. Ce fait a été confirmé en faisant agir dans la même fiole en cuivre et à 90° de l'eau distillée récemment bouillie sur l'arséniate tricalcique.

Nous donnons ci-dessous les compositions % respectives des produits résultant de l'action prolongée de l'eau distillée bouillie et renouvelée

---

([1]) J. H. Reedy et I. L. Haag, *Ind. Eng. Chem.*, **13**, 1921, p. 1038.
([2]) G. W. Pearce et L. B. Norton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1104.
([3]) H. V. Tartar, L. Wood et E. Hiner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 46, 1924, p. 809.
([4]) H. Guérin, *Comptes rendus*, **208**, 1939, p. 1016, et **212**, 1941, p. 544.

plusieurs fois sur l'arséniate tricalcique en opérant d'une part dans un flacon en verre pyrex (I), d'autre part dans une fiole en cuivre (II).

	OH^2.	As^2O^5.	OCa.	SiO^2.	Rapport OCa/As^2O^5.
(I).............	6,0	52,7	41,9	1,4	3,25
(II)............	8,1	53,0	38,5	0,0	2,97

En résumé, l'arséniate tricalcique n'est pas hydrolysable, même à 90°; la décomposition que l'on observe lors de l'agitation prolongée à cette température d'une suspension de ce sel dans les vases en verre est attribuable à l'intervention des alcalis libérés par attaque du verre. Cette observation a certainement une portée plus générale.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réponse aux critiques de M. Jean Amiel au sujet de la cinétique d'oxydation des carbures éthyléniques.* Note [1] de M. **Charles Paquot**, présentée par M. Marcel Delépine.

M. J. Amiel [2] a apporté des critiques à ma précédente Communication [3]. Elles soulèvent des objections fondamentales :

1° Quand les courbes $p = f(t)$ relatives aux sept expériences citées sont tracées à une échelle normale permettant de faire des mesures, ces courbes n'ont aucune portion rectiligne, et l'on ne peut pas remplacer p par une fonction linéaire de t.

2° Les nombres déduits par M. Amiel des courbes du graphique et donnés avec trois chiffres significatifs supposent que ses mesures sont faites au dixième de millimètre. Ce qui explique que ses chiffres soient erronés. En outre je ne suis pas d'accord avec M. Amiel sur son calcul d'erreur. La définition mathématique de l'erreur est la suivante : l'erreur relative entre une grandeur α et sa mesure expérimentale β est le rapport $(\alpha - \beta)/\beta$. Une telle définition donne des chiffres nettement différents de ceux proposés par M. Amiel.

De plus un tel calcul d'erreurs est peu intéressant, car il est assez difficile

---

(1) Séance du 30 mai 1941.

(2) *Comptes rendus*, **212**, 1941, p. 956.

(3) *Comptes rendus*, **212**, 1941, p. 554.

de déterminer avec précision sur la courbe $p=f(t)$ le point où la vitesse dp/dt est maximum.

3° Les résultats numériques des expériences citées, résultats qui n'ont pu être donnés que schématiquement sur les courbes prises par M. Amiel pour base de ses calculs, sont bien représentés par la formule tirée de la théorie de M. Dupont pendant la majeure partie de l'oxydation (de l'ordre de 80 % en durée). D'autre part la théorie est établie dans le cas où le produit final de l'oxydation AO est unique. Or j'ai montré ([4]) que le cyclohexène, par autooxydation non catalysée, donne la cyclohexénone et un peu de cyclohexénol. La présence du deuxième corps viendra perturber la marche de l'oxydation et l'on n'observera que le résultat des deux, ce qui justifie les légères divergences observées entre les expériences et la théorie appliquée à un seul produit de l'autooxydation.

4° Il est légitime de supposer que la formation des composés gazeux de l'oxydation est proportionnelle à celle du produit principal. En effet ceci, utilisé dans des calculs non cités, est certainement exact au moins avec une très bonne approximation, et a l'avantage de donner des calculs simples conduisant à des résultats positifs.

5° Je ne crois pas qu'il soit utile de faire intervenir la théorie des réactions en chaînes dans ces expériences pour les raisons suivantes :

a. Cette théorie s'applique à des milieux homogènes gazeux; j'opère en phase liquide.

b. Elle s'applique à haute température (plus de 300°); j'opère à 25°. En particulier les expériences de Bone, citées par M. Amiel n'ont rien de commun avec les miennes.

c. Elle s'applique à des réactions de combustion totale donnant comme produits d'oxydation CO et CO^2. J'opère avec un grand excès de carbure et le produit principal obtenu est la cétone ou l'alcool α-éthyléniques.

d. Elle s'applique à des réactions de courte durée, mes expériences durent de 200 à 2000 heures; ce qui laisserait supposer que certains des produits intermédiaires des chaînes auraient une durée de vie assez grande pour qu'on puisse les isoler. Ce qui n'a pas été fait si ce n'est dans de rares cas pour le peroxyde du carbure.

([4]) *Bull. Soc. Chim.*, 5e série, 8, 1941.

OPTIQUE CRISTALLINE. — *Sur les propriétés optiques des cristaux de chlorhydrate de conicine.* Note [1] de M. **Jean Jaffray**, présentée par M. Aimé Cotton.

Les cristaux de chlorhydrate de conicine ($C_8H_{17}N, ClH$) appartiennent au système orthorhombique. Les paramètres indiqués par Dufet [2] sont

$$a:b:c = 0,8664:1:0,4108.$$

Les faces les plus fréquentes et les mieux développées sont g_1, m, a_1, h_1.

La bissectrice de l'angle aigu des axes optiques est perpendiculaire à g_1. Des mesures anciennes [3] semblent indiquer que le cristal est uniaxe pour une certaine radiation λ_0 du spectre visible. Le plan des axes optiques serait $h_1(100)$ pour les radiations de longueur d'onde supérieure à λ_0 et $p(001)$ pour les radiations de longueur d'onde inférieure à λ_0.

J'ai étudié cette dispersion des axes optiques et aussi la dispersion de biréfringence des lames parallèles à g_1 qui l'accompagne.

L'angle extérieur des axes optiques 2E résulte surtout de nombreuses observations visuelles faites avec l'appareil classique de Soleil légèrement modifié. Ce dernier utilise soit les radiations provenant de sources monochromatiques (Li, Na, Tl), de l'arc au mercure filtré, soit d'étroites bandes du spectre isolées par un petit monochromateur simple.

La méthode des spectres cannelés, utilisée soit par observation directe, soit par photographie et appliquée à des lames parallèles à g_1, a donné simultanément la radiation d'uniaxie λ_0 et la valeur de la biréfringence pour différentes longueurs d'onde de l'ultraviolet, de la région visible et du très proche infrarouge.

Voici les résultats obtenus à une température voisine de 23° :

---

(1) Séance du 16 juillet 1941.

(2) *Recueil de données numériques* (*Optique*, 2, 1899, p. 666).

(3) Von Zépharovich, *Gr. Zeits.*, 6, 1882, p. 82.

λ.	2E.	Biréfringence d'une lame g_1.	Plan des axes optiques.
0^μ,340	–	0,00300	
380	–	203	
420	–	137	
460	67° 30′	093	
480	58 10	075	
500	50 10	058	
520	44	044	p
540	38 10	031	
560	31 50	022	
580	25 30	014	
600	16	006	
610	8 40	002	
616	0	0	uniaxe
620	10 30	0,00001	
640	21	008	
660	23 30	014	
680	25 30	020	
700	27 20	025	h_1
720	29	030	
740	30 30	034	
780	–	038	

Les cristaux de chlorhydrate de conicine sont donc uniaxes pour $\lambda_0 = 0^\mu,616$ à la température ordinaire.

La courbe donnant 2E en fonction de λ, construite en comptant positivement 2E quand le plan des axes optiques est p et négativement quand ce plan est h_1, se compose de deux parties qui se raccordent au point d'abscisse λ_0, où la tangente aux deux courbes est verticale. Pour $\lambda < \lambda_0$, la courbe est d'abord concave vers les petites longueurs d'onde, puis la concavité change de sens pour $\lambda = 0^\mu,480$ environ; la croissance de 2E devient alors très rapide et sa valeur dépasse 90° pour $\lambda = 0^\mu,420$. Pour $\lambda > \lambda_0$, la courbe reste concave vers les grandes longueurs d'onde dans la limite de mes expériences.

La valeur de λ_0 mise à part, les phénomènes observés avec le chlorhydrate de conicine ressemblent tout à fait à ceux que présentent la goethite et la saccharine de Péligot.

COSMOGONIE. — *Sur l'édification des remparts des cirques lunaires et l'orogenèse terrestre.* Note de M. **Alexandre Dauvillier**, présentée par M. Ernest Esclangon.

Nous avons montré [1] que l'on pouvait interpréter les grands traits du relief terrestre (fosses océaniques et méditerranéennes) en admettant que notre Globe était passé, durant son état d'incandescence, par un stade lunaire et nous avons essayé de rendre compte de la structure des cirques lunaires en faisant appel aux *intumescences* de P. Puiseux.

Celles-ci étaient attribuées à l'évolution chimique du magma durant son refroidissement lent, sous la première écorce vitreuse solidifiée. L'étude du rôle des gaz, dans la consolidation des magmas éruptifs, montre que l'atmosphère primitive des deux astres (hydrogène, azote et gaz rares) s'est, d'abord, partiellement dissoute, sous haute pression, dans le magma fondu, et que, lors du refroidissement et de la cristallisation partielle de celui-ci, elle s'est dégagée en émulsionnant le magma sous la croûte, augmentant localement son volume et soulevant l'écorce.

On peut ajouter que l'hydrogène occlus et les hydrures ont, au-dessous de 1300° C., réduit les oxydes du type Fe^2O^3 en produisant de la vapeur d'eau, engendrant, sur les sulfures, phosphures, siliciures, nitrures et carbures, toutes les réactions du volcanisme, si bien analysées par A. Gautier.

Des corps tels que BN, par exemple, ont complètement disparu en donnant naissance à des produits entièrement volatils, B^2O^3 et NH^3. Si nous considérons la réaction type

$$4H^2O + 3Fe = SFe^3O^4 + 3H^2S + H^2,$$

nous voyons que la perte en matières volatiles correspondant à la formation des mers lunaires et des fosses océaniques terrestres, représentant 10^{-3} du volume du globe, exigerait seulement la présence de 0,01 de FeS dans le Sial, condition largement satisfaite.

I. *Cirques lunaires.* — Mais, lorsqu'une calotte sphérique, appartenant à la croûte, d'abord soulevée, puis fracturée annulairement et radialement, s'affaisse ensuite sous le poids de l'exsudat solide ayant accompagné le

---

(1) *Comptes rendus*, **207**, 1938, p. 452; *Astronomie*, **52**, 1938, pp. 539-541.

dégagement gazeux, elle prend sa place et s'enfonce dans l'écorce d'une quantité correspondant à la perte subie en matières volatiles. Elle se comporte ainsi comme un piston conique (le rayon de courbure, quoique grand, n'étant jamais infini) refoulant latéralement la matière de l'écorce par compression horizontale.

Supposons un astre de rayon R dont l'écorce a une épaisseur E. Soient r le rayon de la calotte sphérique intéressée, ω le demi-angle sous lequel elle est vue du centre et δ son enfoncement. On calcule aisément que le volume refoulé se compose d'un premier élément v_1, égal à la différence des volumes d'un cylindre et d'un tronc de cône, et d'un second volume partiel v_2, égal à la différence de deux troncs de cône. On a

$$v_1 = \frac{\pi}{3}\delta^2(3R-\delta)\,\mathrm{tang}^2\omega \quad \text{et} \quad v_2 = \frac{\pi}{3}\delta(E-\delta)(6R-3E)\,\mathrm{tang}^2\omega.$$

En première approximation, on peut donner au volume annulaire refoulé une section triangulaire, telle que la hauteur h soit la moitié de la base (les pentes des remparts atteignent 50°). Admettant une écorce E de 60^{km} d'épaisseur et un enfoncement δ de 5^{km} (profondeur moyenne des cirques lunaires) nous trouvons, avec $r = 5^{\mathrm{km}}$, une altitude h de $0^{\mathrm{km}},9$ et pour $r = 50^{\mathrm{km}}$, une altitude de $2^{\mathrm{km}},84$. L'ordre de grandeur est vérifié.

L'altitude est proportionnelle à $\sqrt{r}$. Le volume du rempart n'est qu'une faible fonction (0,06) du volume de la fosse.

Le même mécanisme s'applique aux craterlets, de diamètre décroissant ayant pris naissance dans les mers et les grands cirques vers la fin de l'évolution chimique du magma. La croûte soulevée n'est plus ici l'écorce de Sial, mais la surface déjà solidifiée de l'épanchement basaltique. Avec une épaisseur solide de 3^{km}, un enfoncement de 600^{m} et une calotte de 500^{m} de rayon, on trouve un rempart de 21^{m} de hauteur.

L'orogenèse terrestre. — Le relief lunaire est *fossile* et n'a pu se dessiner qu'une seule fois, mais, sur la Terre, le même phénomène d'enfoncement des socles sous-océaniques ou méditerranéens peut se poursuivre à la faveur du volcanisme, entretenu grâce à la pénétration de l'eau par les fractures de la croûte. Nous avons précisé, dans une récente Note (²), l'énergétique du volcanisme et calculé un exsudat solide annuel, d'au plus 100^{km^3}, qui chargera ces socles, en donnant naissance à des îles, comme l'Islande, ou des sillons, comme le seuil Atlantique. Les socles

(²) *Comptes rendus*, **212**, 1941, p. 1156.

sous-océaniques s'enfoncent ainsi lentement, en produisant, par compression latérale des socles continentaux adjacents, des chaînes bordières circum-océaniques. Si nous remplaçons, dans les équations précédentes, E par $E - p$, p étant la profondeur des océans, nous pouvons calculer l'altitude maxima originelle h des chaînes cotières en fonction de $\vec{r}$ et de l'enfoncement δ. On trouve ainsi, avec $E = 60^{km}$, $p = 4^{km},5$, $\delta = 5^{km}$, enfoncement produit au bout de 40.16^{0} années, les valeurs suivantes :

Rayons des fosses (r km).	Aire (km^2).	Exsudat (km^3).	Exsudat (km^3/an).	Volume plissé (km^3).	h (km).	Altitude s/mer ($+ 0^{km},8$).
50......	7850	39250	10^{-3}	624	1,41	2,21
500......	785000	$3,9.10^6$	0,1	62460	4,47	5,27
5000......	$78,5.10^6$	392.10^6	10	$6,2.10^6$	14,14	14,94

Le premier exemple correspond au fossé rhénan plissant les Vosges, le second donne le volume des Alpes, refoulées par les fosses méditerranéennes, et le troisième représente le Pacifique édifiant les Andes. Le volume des fosses ne change pas sensiblement, mais il s'y crée des zones d'effondrement prédites par Suess. Les séismes se produisent lorsque la limite élastique est dépassée et que les socles jouent. Leur énergie et celle de l'orogenèse sont empruntées à la gravité. Elle a sa source originelle dans le volcanisme. Le système tend vers l'isostasie sans jamais l'atteindre.

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Lumière diffusée en arrière par une goutte de brouillard*. Note de M. **Jean Bricard**, présentée par M. Charles Maurain.

Ce travail, effectué au sommet du Puy de Dôme, fait suite à une étude déjà exposée, qui consistait à déterminer la répartition de la lumière diffusée par une goutte d'eau sous des angles compris entre 40 et 140°, avec la direction du faisceau parallèle éclairant celle-ci (¹); l'appareillage utilisé est celui qui a servi pour l'étude des arcs-en-ciel et anticouronnes, et se compose d'un projecteur de rayon $R = 20^{cm}$ muni d'une lampe pointolite de 1000 bougies et d'un appareil photographique de petites dimensions, le tout se trouvant dans le nuage à étudier. L'appareil est muni d'un filtre rouge dont le maximum de transmission, avec les films employés, correspond à $0^{\mu},64$ environ. Les photographies sont prises de nuit.

(¹) *Ann. de Phys.*, 11ᵉ série, **14**, 1940, p. 187.

L'éclairement $E(\alpha)$ d'un point A du plan focal de l'appareil photographique, se rapportant à une inclinaison α sur la direction inverse de propagation du faisceau, des rayons diffusés en arrière par le brouillard (*fig.* 1), est proportionnel à la quantité :

$$K(\alpha)\,I(\alpha)\frac{\cos\alpha}{1+\cos\alpha}\left[1-e^{-kR\frac{1+\cos\alpha}{\sin\alpha}}\right]; \tag{1}$$

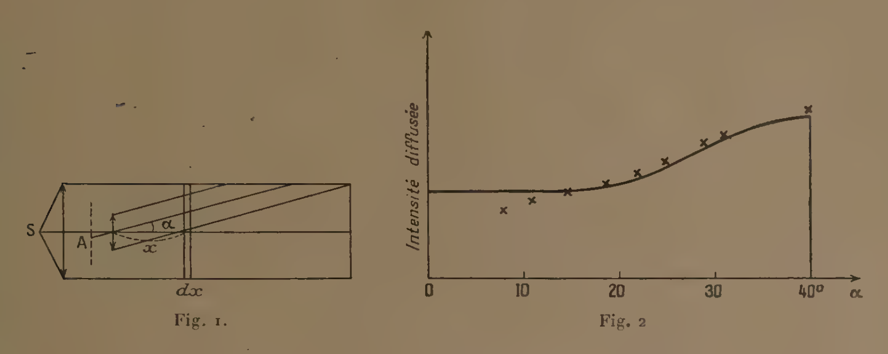


Fig. 1. Fig. 2

$I(\alpha)$, intensité lumineuse diffusée par une goutte dans la direction considérée; k, coefficient d'absorption du brouillard (on suppose que l'absorption se fait suivant une fonction exponentielle de l'épaisseur traversée); $k(\alpha)$, coefficient de transmission de l'objectif photographique, déterminé expérimentalement.

Cette expression, d'après une approximation faite par Trabert [2], peut prendre la forme

$$E(\alpha)=M\frac{k(\alpha)\,I(\alpha)}{\tan g\alpha}, \tag{2}$$

M représentant une quantité indépendante de α, d'où l'on déduit $I(\alpha)$; elle n'est pas applicable au voisinage de la direction inverse de propagation du faisceau. $E(\alpha)$ est déterminé en valeurs relatives par la méthode photographique : on fait l'image d'un coin photographique sur le film utilisé, et on passe les clichés obtenus au microphotomètre suivant un diamètre des arcs-en-ciel, ainsi que le coin lui-même.

Résultats. — On sait que l'enregistrement de ces clichés présente des maxima et minima correspondant aux arcs-en-ciel et anticouronnes qui se superposent à une courbe de diffusion continue, dont l'intensité est grande par rapport à celle de ces variations. Nous avons utilisé les valeurs de

---

([2]) *Meteor. Zeits.*, 18, 1901, p. 552.

l'éclairement correspondant aux minima; afin d'obtenir des grandeurs comparables entre elles, nous avons pris pour unité celles qui se rapportent à $\alpha = 8°$.

Nous avons pris une dizaine de clichés, correspondant à des valeurs du rayon moyen des gouttelettes comprises entre 5^{μ} et 10^{μ}, et avons constaté qu'en valeurs relatives la répartition de la lumière diffusée par celles-ci ne semble pas dépendre sensiblement de leurs dimensions; l'exemple suivant montre quelle est cette répartition.

Rayon moyen 8,3.

α........	8°.	11°.	15°.	18°.	22°.	31°.	40°.
$I(\alpha)$.......	1,0	1,2	1,4	1,5	1,6	2,2	2,7

Ces valeurs ne sont d'ailleurs pas très certaines, étant donné les conditions dans lesquelles on est obligé d'opérer. Il en résulte que l'intensité lumineuse d'une goutte de brouillard, vue sous des angles compris entre 8° et 40° avec la direction inverse de propagation du faisceau, augmente à mesure que l'on s'éloigne de cette direction.

En complétant le calcul de l'intensité lumineuse diffusée par une goutte d'eau fait par Sokulejkin ([3]), à partir des lois de la réflexion et de la réfraction (on suppose que le rayon de celle-ci est grand par rapport à la longueur d'onde de la lumière), et, en tenant compte de la lumière réfléchie une fois à l'intérieur de la goutte, on obtient, en fonction de l'angle α, une distribution donnée par la figure 2; les points marqués représentent les nombres écrits ci-dessus. Nous savons que les gouttes qui constituent un nuage n'ont pas toutes les mêmes dimensions : les points que nous avons pris sur les enregistrements ne correspondent pas à une intensité diffractée réellement nulle; cependant, sauf au voisinage de la direction inverse de propagation du faisceau, il semble que la courbe 2 représente les phénomènes observés en lumière naturelle de façon satisfaisante, bien que, pour la construire, on n'ait pas tenu compte des phénomènes de diffraction. D'ailleurs le calcul précédent ne permet pas d'interpréter les phénomènes déjà exposés [*loc. cit.* ([1]) (p. 217)] et qui se produisent en lumière polarisée.

Nous nous proposons de compléter ce travail en comparant les valeurs

---

([3]) *Phil. Mag.*, 6e série, 48, 1924, p. 307.

de l'intensité lumineuse diffusée par de telles gouttes d'eau au voisinage de la direction de propagation du faisceau éclairant, et dans la direction inverse.

PHYSIQUE ATMOSPHÉRIQUE. — *Sur l'origine des évanouissements brusques.* Note de MM. **Raymond Jouaust** et **Étienne Vassy**, transmise par M. Charles Fabry.

Il ne semble plus douteux aujourd'hui que les évanouissements brusques des ondes courtes radioélectriques sont provoqués par un rayonnement de courte longueur d'onde émis au cours des éruptions chromosphériques. Il s'agit d'en déterminer le mécanisme.

On admet d'autre part que l'évanouissement est dû à une augmentation de l'ionisation dans la région située à 80^{km} d'altitude, région qui se comporte comme un miroir pour les ondes longues et qu'on appelle la région D.

Le spectre de la lumière émise par les éruptions est un spectre de raies, presque dépourvu de fond continu, où l'on a observé les raies dues aux atomes d'hydrogène, d'hélium, de sodium, de magnésium et de calcium ionisé. On est donc en droit de supposer qu'il y a également émission de certaines raies des mêmes éléments dans l'ultraviolet, leur observation étant empêchée au-dessous de 3000 Å environ par l'absorption atmosphérique.

Les hypothèses mises en avant pour expliquer un accroissement d'ionisation dû aux éruptions, à l'altitude de 80^{km}, sont les suivantes :

1° Martyn et ses collaborateurs [1] admettent que la raie L_α (1215,6 Å) de l'hydrogène pourrait amener l'oxygène atomique se trouvant dans l'état métastable $^1S_0$ au niveau $^1P_1$; ensuite un choc de seconde espèce ramènerait cet atome au niveau ^4S en libérant un électron. Ceci suppose, bien entendu, que la radiation 1215,6 Å peut pénétrer jusqu'à une altitude de 80^{km}.

2° Wulf et Deming [2] suggèrent que l'ozone pouvant exister en très faible proportion vers 80^{km} pourrait être ionisé par le rayonnement ultraviolet émis au cours des éruptions. Malheureusement, on ne connaît pas la longueur d'onde du rayonnement nécessaire et l'on ne peut donc vérifier la validité de cette hypothèse, car le potentiel d'ionisation de l'ozone n'a pas encore été déterminé.

---

(1) Martyn, Munro, Higgs et Williams, *Nature*, **140**, 1937, p. 603.

(2) *Terr. Magn.*, **41**, 1936, p. 299.

Afin d'examiner le problème dans son ensemble, nous avons calculé pour les longueurs d'onde comprises entre 380 et 3000 Å à quelle altitude un rayonnement extra-terrestre est affaibli dans le rapport de 1 à 10 et de 1 à 100, de façon à préciser la limite de pénétration du rayonnement des éruptions en fonction de la longueur d'onde. Pour cela, nous nous sommes basés sur les coefficients d'absorption déterminés pour l'air par Mme Vassy (3) de 3000 à 1900 Å, par Ladenburg et Van Voorhis (4) pour l'oxygène entre 1750 et 1300 Å, et par Schneider (5) pour l'air entre 1600 et 380 Å. Nous avons également tenu compte, après étude critique, des résultats de Williams (6) et de Preston (7).

D'autre part, nous avons supposé l'air distribué en fonction de l'altitude suivant la loi de Laplace sans tenir compte de la variation de la température, puis suivant la loi de Laplace en tenant compte de la température et de la présence d'oxygène atomique utilisant les données groupées à ce sujet par Penndorf (8).

Les résultats ont montré que le rayonnement susceptible de pénétrer jusqu'à une altitude de 80km devait avoir une longueur d'onde supérieure à 1750 Å.

Ceci conduit à renoncer à l'hypothèse d'une action de la raie L_α; nous allons maintenant en proposer une autre.

On a décelé spectroscopiquement dans l'atmosphère la présence de sodium, probablement d'origine météorique. Bernard (9) a donné pour altitude de la couche luminescente 60km, Cabannes, Dufay et Gauzit (10) 130km. Mais Vegard (11) a montré que ces résultats ne sont pas contradictoires, le premier étant obtenu à partir du ciel crépusculaire, le second à partir du ciel nocturne. L'ionisation à une altitude de 80km des atomes de sodium pourrait donc être provoquée par le rayonnement ultraviolet des éruptions car le potentiel d'ionisation du sodium est tel que seul est efficace le rayonnement de longueur d'onde inférieure à 2412 Å. Or on doit s'attendre

---

(3) *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 439.
(4) *Phys. Rev.*, 43, 1933, p. 315.
(5) *J. Opt. Soc. Amer.*, 30, 1940, p. 128.
(6) *Nature*, 145, 1941, p. 68.
(7) *Phys. Rev.*, 57, 1940, p. 887.
(8) *Meteorol. Zeits.*, 58, 1941, p. 1.
(9) *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 448 et 928.
(10) *Astrop. Journ.*, 88, 1938, p. 171.
(11) *Nature*, 145, 1940, p. 623.

à trouver dans le spectre des éruptions, entre autres, deux raies assez intenses pouvant être rendues responsables de l'ionisation du sodium. Elles sont dues à Ca II, l'une est à 1840, l'autre à 1838 Å. On doit également s'attendre à trouver les raies ultraviolettes du sodium, et du magnésium ([12]).

Enfin il n'est pas impossible d'envisager que des atomes d'autres éléments présents également dans les météorites soient ionisés.

Ajoutons, pour donner une idée de l'importance de la quantité de matière apportée par les météorites, que celle-ci est de 4^g au kilomètre carré pour une année, ce qui correspond pour le sodium à environ $2,5.10^3$ atomes de sodium par seconde et par centimètre carré ([10]).

ÉLECTRICITÉ ATMOSPHÉRIQUE. — *Champ électrique terrestre et pression atmosphérique.* Note de M. **Robert Guizonnier**, présentée par M. Charles Maurain.

Un parallélisme a déjà été mis en évidence entre les fluctuations de l'amplitude de la composante diurne du champ électrique terrestre et celle de la pression atmosphérique moyenne ([1]) ([2]). Ce résultat conduit à penser qu'il existe peut-être une similitude entre les variations du champ électrique terrestre moyen et celles de la pression atmosphérique moyenne.

La recherche de cette similitude possible a été poursuivie à l'aide des valeurs du champ électrique relevées au Val-Joyeux, et de celles de la pression atmosphérique enregistrées par l'Observatoire du Parc Saint-Maur, de 1927 à 1931 inclus. Il a été utilisé les périodes de beau temps et aussi les périodes de temps plutôt médiocre, durant lesquelles la pluie ou la neige sont tombées, parfois assez souvent, mais sans abondance ni trop longuement.

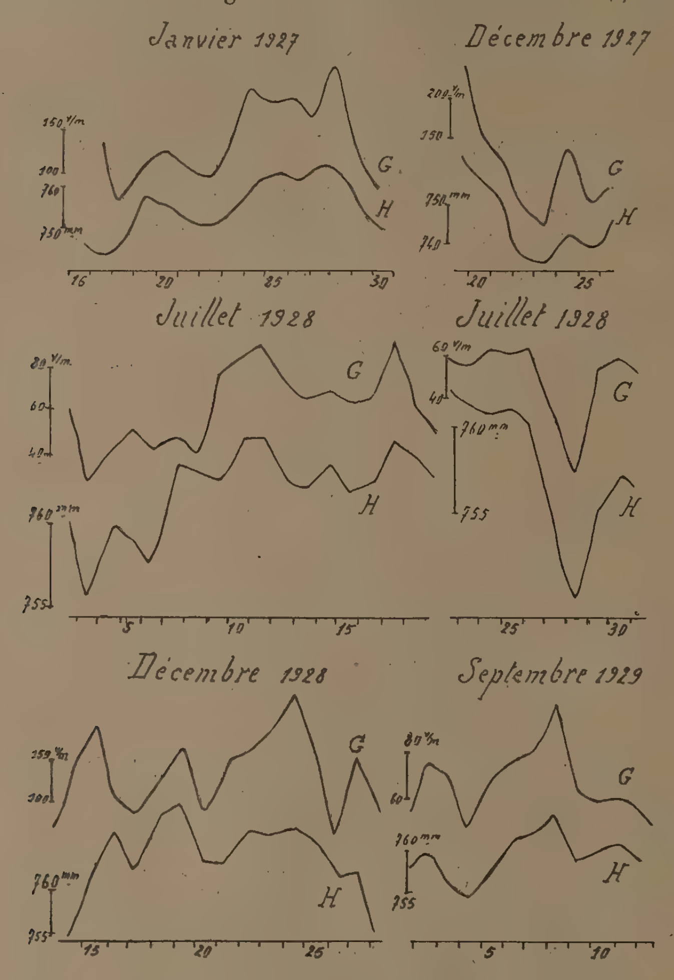
Sur les 895 jours ainsi utilisés, constituant 38 groupes de jours consécutifs, 502, répartis en 30 groupes ont mis en évidence un parallélisme entre les variations du champ électrique terrestre moyen et celles de la

([12]) L. d'Azambuja, *Journ. de Physique*, 10, 1939, p. 274.

([1]) *Comptes rendus*, 197, 1933, p. 265.

([2]) *Composante diurne et composante semi-diurne du champ électrique terrestre* (*Thèse*, Paris, 1937, p. 51 à 64).

pression atmosphérique moyenne. La seule combinaison d'analyse [3] destinée à éliminer les irrégularités a été la combinaison s_1; elle n'a été



utilisée qu'en 12 cas, tandis que la recherche du parallélisme entre les fluctuations de l'amplitude du champ électrique terrestre et celles de la

(3) Méthode d'analyse de M. H. Labrouste (*Annales de l'Institut de Physique du Globe*, 7, 1929, p. 190 et suivantes; **11**, 1933, p. 93 et suivantes); résumé de la méthode en ce qui concerne les recherches sur le champ électrique, *op. cit.* (2), p. 15 à 28.

pression atmosphérique moyenne avait nécessité des combinaisons plus nombreuses. Les courbes ci-contre sont parmi les meilleures : les graphiques G concernent le gradient de potentiel électrique terrestre ou champ électrique terrestre, les graphiques H ont trait à la pression atmosphérique moyenne.

Le rapport $\beta = \Delta E/\Delta H$ de l'accroissement du champ électrique moyen à l'accroissement correspondant de la pression atmosphérique moyenne, si l'on excepte le mois de mars 1929 durant lequel β a des valeurs anormalement élevées, admet pour valeurs moyennes 6,5 volt-m/mm; si, sauf mars 1929, l'on ne considère que les 16 périodes de meilleur temps, les valeurs de β vont de 5 à 8,6 volt-m/mm et donnent 6,6 volt-m/mm pour valeur moyenne. Il est intéressant de remarquer que le rapport $\alpha = \Delta A/\Delta H$ de l'accroissement de l'amplitude de la composante diurne du champ électrique à l'accroissement de pression moyenne correspondant, avait été trouvé égal à 6,4 volt-m/mm dans l'étude des variations jour par jour, à 6,1 volt-m/mm dans l'étude des variations annuelles [*op. cit.* ([2]), p. 59]. Il est à remarquer aussi que c'est durant le printemps et l'été que les fluctuations respectives du champ électrique et de la pression atmosphérique moyenne sont les moins importantes.

L'étude de la composante diurne et de la composante semi-diurne avait fait conclure [*op. cit.* ([2]), p. 104, § 92] que la valeur des charges spatiales joue un rôle fondamental dans la formation du champ électrique mesuré à la surface de la terre. Les résultats exposés ici mettant en évidence un parallélisme entre les fluctuations du champ électrique moyen et celles de la pression atmosphérique moyenne, confirment évidemment cette conclusion.

PALÉOBOTANIQUE. — *Anatomie comparée des Ptéridospermes et des Filicales primitives.* Note de M. **Paul Bertrand**, présentée par M. Louis Blaringhem.

Le *Tetrastichia bupatides* est une Ptéridosperme du Carbonifère inférieur, qui a été décrite et figurée par W. T. Gordon (*Trans. R. Soc. Edinburgh*, 59, 1938). Elle est très voisine des *Calamopitys*, des *Heterangium* et des *Lyginopteris* : même structure de la méristèle pétiolaire, même structure des tissus corticaux (structure *Sparganum*). L'intérêt du *Tetra-*

stichia réside dans ce fait que, des quatre genres en question, c'est lui qui offre le maximum de caractères anatomiques communs avec les Filicales primitives. Sa tige présente une ressemblance frappante avec les stipes d'*Asterochlæna laxa* (P. BERTRAND, 1912) et d'*Asteropteris noveboracensis* (P. B., 1933).

La stèle du *Tetrastichia* a la forme d'une croix constituée par quatre protostèles avec bois compact. Dans chaque protostèle le pôle Δ est exactement central, mais les premières trachées sont accompagnées de quelques éléments parenchymateux, à parois minces, plus ou moins étirées, comme on peut le voir sur la figure 3 plus grossie. Le plus souvent, ces éléments ont été détruits avant la fossilisation, d'où l'aspect tubulaire des régions polaires.

Chaque trace foliaire est émise radialement sous forme d'une protostèle. Le pôle x 1, d'abord central, se divise en deux pôles, x 2, qui se rapprochent des bords latéraux de la trace (états 1, 2, 3 et 4). Par une nouvelle division des pôles, la structure quadri-fasciculée, caractéristique des traces foliaires de *Calamopitys* est réalisée (x 4, x 4, états 5 et 6 de la trace foliaire).

De cette analyse on déduit que la stèle caulinaire et la stèle pétiolaire de *Tetrastichia* ont toutes les deux pour origine : une protostèle à pôle central qui se divise en deux, puis en quatre, suivant deux plans rectangulaires. Toutefois la seconde a perdu la symétrie radiaire et adopté la symétrie bilatérale.

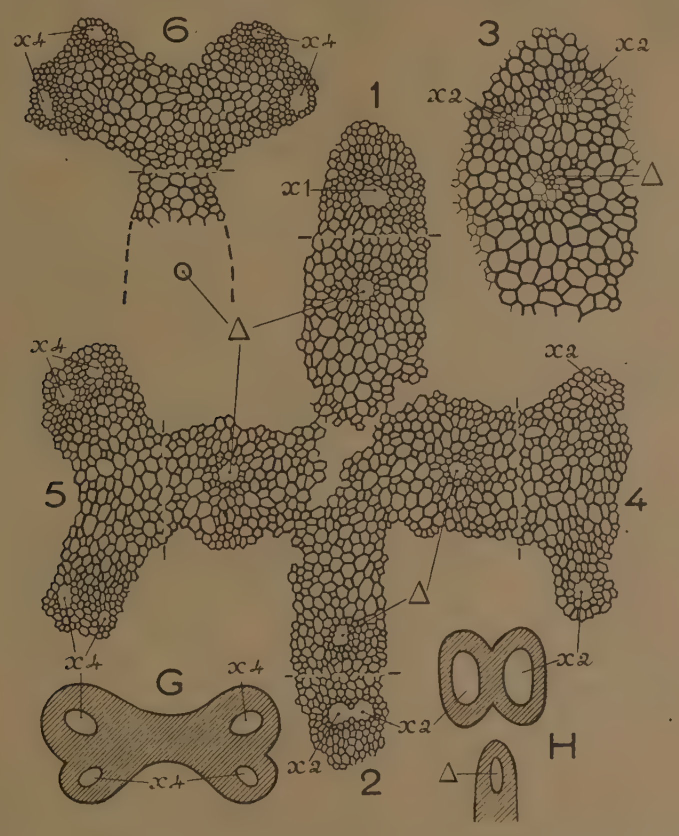
Remarque. — On passe directement de la structure centrique à la structure excentrique chez *Tetrastichia* comme chez *Asteroxydon*. Par suite : les structures pseudoalternes et pseudoexcentriques définies par E. Boureau ([2]) ont tout au plus la valeur d'hypothèses auxiliaires destinées à soutenir une théorie qui s'effondre.

Chez *Asteropteris* (*fig.* H et G) la trace raméale destinée au phyllophore est émise sous forme d'un tube qui se pince longitudinalement en son milieu. Les deux tubes, x 2, ainsi produits, se divisent à leur tour, d'où quatre tubes, x 4, x 4, qui demeurent unis par le bois primaire centripète développé entre eux. Le phyllophore d'*Asteropteris* a donc la même structure que les pétioles de *Calamopitys* et de *Tetrastichia*. Il conserve

---

([2]) *Comptes rendus*, **212**, 1941, pp. 450 et 765.

cependant les caractères d'un stipe, bien que la symétrie bilatérale et la différenciation bifaciale soient déjà nettement indiquées.



Tetrastichia bupatides, dessiné d'après les phototypies originales de W. T. Gordon (*fig.* 1 à 6). — Δ, pôle central de chacune des 4 protostèles. — x_1, pôle central de la trace foliaire sortante. — 1 à 6, traces foliaires coupées à des niveaux de plus en plus élevés.

Asteropteris noveboracensis (*fig.* H et G). — Δ, extrémité de la lame ligneuse d'où s'est détachée la trace raméale destinée au phyllophore.

Les parties souterraines du *Tetrastichia* sont inconnues, mais il y a tout lieu de supposer que l'embryon en germant donnait naissance à un rhizome horizontal semblable à celui des *Botryopteris*, c'est-à-dire pourvu d'une seule protostèle avec pôle central et liber concentrique au bois.

MYCOLOGIE. — *Les* Termitomyces *dans leurs rapports avec les Termites prétendus champignonnistes.* Note de M. **Roger Heim**, présentée par M. Auguste Chevalier.

Nous avons montré [1] que les Agarics liés aux meules souterraines qu'édifient dans leurs nids les *Termitinæ*, et dont nous avons expérimentalement reproduit une partie du cycle à partir des cellules des mycotêtes cavernicoles, ne pouvaient être rattachés à l'un des douze genres d'Agaricacés dans lesquels les auteurs les avaient successivement inclus, mais qu'ils caractérisaient une coupure générique parfaitement définie que nous avons appelée *Termitomyces*. Nous sont apparus des *Termitomyces* tous les Agarics naissant d'un primordium localisé sur la meule, dans le nid, en atmosphère carbonique, d'où émane une longue pseudorhize hypogée qui perfore le ciment de la termitière, et dont la terminaison apicale deviendra le réceptacle basidiosporifère épigé muni en son sommet d'un mucron en forme de perforatorium.

A côté de ces *Termitomyces*, venant toujours sur meules souterraines de termites, nous avons, depuis, étudié un autre Agaric, l'*Entoloma microcarpum* Berk., placé par Patouillard dans les *Mycena*, qui croît toujours sur le sol, mais au voisinage des termitières, à partir d'un gâteau mycotique fait de filaments mycéliens mêlés de primordia soudés entre eux. Bottomley et Fuller ont établi qu'il existait une connexion entre cet Agaric et des termites : ceux-ci retirent de leurs nids des débris de meules finement triturées, qu'ils répandent en un revêtement sur lequel apparaissent les primordia globuleux, puis, à partir de ceux-ci, les Agarics fructifiés. Ainsi les termites expulsent hors des chambres les très jeunes mycotêtes au moment où la poussée de celles-ci et l'annonce de la fructification peuvent être une cause d'appréhension pour l'insecte.

Ayant retrouvé en Guinée et reçu du Cameroun, de M. H. Jacques-Félix, cette espèce, nous avons précisé ses caractères anatomiques et embryologiques qui nous conduisent à réviser sa position taxonomique.

La structure des primordia naissants encore indifférenciés organiquement, bien moins régulière que celle des mycotêtes des espèces souterraines, et non levuroïde, offre cependant des éléments globuleux, équi-

---

[1] Roger Heim, *Mémoires Acad. des Sc. Inst. de France*, 64, 1940 (1941), 74 p., 10 pl. hors-texte.

valents aux sphérocystes. Malgré l'absence de voile général, et de voile partiel ou marginal, donc d'anneau ou collerette, malgré la similitude d'aspect avec les jeunes états des *Mycena* de la section des *Basipedes*, le Champignon est encore angiocarpe, comme les *Termitomyces* émanant des meules. Certes, l'origine hyménienne est bien moins profonde, la différenciation du stipe et des lamelles relativement précoce (déjà sur des primordia de 300^{μ} de diamètre) à l'intérieur de la coque primordiale dont la partie piléique se sépare du rebord de la base volviforme, survivance de la mycotête. Mais il n'en reste pas moins que les caractères essentiels de cette espèce mineure l'apparentent intimement aux grands *Termitomyces* (majeurs) liés aux meules. En considérant l'ensemble des *Termitomyces* et en y joignant le *microcarpum*, on peut établir en effet entre les caractères le partage suivant :

1° certains, fondamentaux, d'ordre qualitatif, générique, sont communs à toutes ces espèces, majeures et mineure : configuration et couleur des spores, présence et forme des cystides, structure générale, nature de la trame des lamelles, teneur en mannitol;

2° d'autres, d'ordre quantitatif, sont communs à quelques espèces majeures seulement et au *microcarpum :* absence de voile partiel, variations du mamelon parfois à peine esquissé, et de la structure de la cuticule, cystides relictuelles, présence d'oxydases sensibles au pyramidon ;

3° d'autres particularités, enfin, d'ordre adaptatif, n'appartiennent qu'au *microcarpum*; on peut les juger sous la dépendance du mode de vie presque exclusivement épigé et aérobie de cette espèce : absence de voile général, par suite angiocarpie moins profonde, structure inordonnée des mycotêtes, taille réduite des carpophores, absence de pseudorhize.

Nous conclurons que le *microcarpum*, dont la position parmi Entolomes et Mycènes ne peut plus être défendue, est un *Termitomyces* qu'on peut opposer, dans une section des *Prætermitomyces*, aux autres Agarics des meules ou *Eutermitomyces*.

L'existence du *T. microcarpus* confirme donc indirectement la thèse que nous défendons, après J. Bathellier et P. Grassé, sur les liens entre termites et *Termitomyces*. Aucune observation précise n'autorise à supposer que, dans la chambre du nid, les *Termitinæ* en général utilisent habituellement, à des fins alimentaires, les mycotêtes, ni qu'ils réalisent volontairement une culture pure, comme la plupart des auteurs l'ont prétendu. Les *Termitomyces* sont adaptés à un milieu ligneux d'une certaine nature, puisqu'il résulte de la mastication réalisée par les termites.

Leur stade cavernicole, que nous avons identifié à une forme-levure, croît dans des conditions d'obscurité, d'anaérobiose et d'humidité intense favorables à l'apparition des blastospores, mais contraires à la fructification. Le cycle du champignon peut se renouer à partir des basidiospores formées à la lumière, ainsi qu'il résulte d'une de nos expériences. Dans certains cas (Madagascar), la forme épigée agaricacée semble n'avoir pu persister, et le champignon s'est alors réduit définitivement à sa forme souterraine (*Aegerita*) qui ne se reproduirait donc qu'à partir des blastospores, de même que nous le maintenons sur les milieux riches en glucides sous ce seul état conidifère. Le cycle des *Termitomyces* se prolonge et se renoue hors de l'intervention volontaire de l'insecte, par contamination, non par culture. Les termites tolèrent en général ces commensaux. Mais, si la croissance du champignon les gêne, ils interviennent, soit probablement en emmagasinant les mycotêtes dans des chambres, soit, c'est le cas du *T. microcarpus*, en expulsant mycélium et jeunes primordia hors de la termitière avant qu'ils aient pu étendre leur invasion.

Le cas que nous apporte le *microcarpus*, Agaric semi-termitophile, cependant indubitablement lié génériquement aux autres *Termitomyces*, s'inscrit donc comme nouvel argument en faveur de la théorie qui, à notre sens, doit remplacer le point de vue finaliste généralement admis.

PARASITOLOGIE. — *Sur l'emploi des Hyphomycètes prédateurs dans la prophylaxie des infestations à Nématodes des végétaux*. Note (¹) de M. **Robert Deschiens**, présentée par M. Émile Roubaud.

Nous avons établi (²) que des Hyphomycètes prédateurs de Nématodes libres du sol, Hyphomycètes appartenant aux genres *Dactylaria*, *Dactylella* et *Arthrobotrys*, étaient capables de détruire les larves infectieuses de nombreux Nématodes du sous-ordre des *Strongylidea* et des *Rhabditoidea*, parasites de l'Homme et des Animaux domestiques. Le cycle évolutif de ces agents pathogènes comporte une période larvaire libre, et ce cycle peut être rompu, dans la nature, par la capture et la destruction des larves infectieuses libres, par les Champignons prédateurs microscopiques, sur les surfaces contaminées.

L'ensemble des observations que nous avons recueillies et l'efficacité d'essais pratiques réalisés dans des conditions naturelles nous ont fait

(¹) Séance du 16 juillet 1941.

(²) E. Roubaud et R. Deschiens, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 245.

poser le problème général de la prophylaxie des infestations à Nématodes parasites, présentant une période larvaire libre, par une méthode biologique antilarvaire utilisant des Hyphomycètes appropriés ([3]).

Nos recherches se sont étendues aux anguilluloses des végétaux, provoquées par des Nématodes parasites ou semiparasites du sous-ordre des *Rhabditoidea*.

On sait que le rôle d'ennemi naturel rempli par des bactéries et par certains Champignons microscopiques vis-à-vis de Nématodes du sol a été noté par quelques observateurs. W. Zopf ([4]) en 1888 a montré qu'*Anguillulina tritici* (Steinbuch, 1799), Gervais et Van Beneden, 1859, Nématode parasite du blé pouvait être détruit sur les épis, par *Arthrobotrys oligospora*; W. Baunacke ([5]), en 1922, et S. Korab ont vu que ce Champignon se rencontrait, dans 80 % des cas, dans les lésions de l'anguillulose de la Betterave à *Heterodera schachtii* Schmidt, 1871; T. Goodey, en 1938 ([6]), a constaté la capture d'*Anguillulina dipsaci* (Kuhn, 1858), Gervais et Van Beneden, 1859, par *Arthrobotrys oligospora* dans des lésions de la tige d'une calcéolaire. Cependant ces constatations n'ont pas été l'objet de développements et de recherches, dans le sens de la prophylaxie des anguilluloses des plantes et d'une application à l'économie rurale.

Nous avons établi ou contrôlé que les *Rhabditoïdea* des genres *Anguillulina*, *Heterodera*, *Aphelenchoïdes*, *Aphelenchus* étaient sensibles à l'action des Hyphomycètes prédateurs suivants : *Arthrobotrys oligospora* Fresenius, 1850, *Dactylella bembicodes* Grove, *Dactylella ellipsospora* Grove. Nos recherches ont particulièrement porté sur un Hétérodère pathogène très ubiquiste et à ce titre redoutable pour l'agriculture *Heterodera marioni* (Cornu, 1879) Goodey, 1932.

Ce parasite peut infester les racines d'environ 600 espèces différentes de plantes cultivées ou sauvages, indigènes ou exotiques, dont beaucoup présentent une importance économique majeure. Le Blé, l'Orge, l'Avoine, le Maïs, la Pomme de terre, le Tabac, l'Arbre à thé, la Canne à sucre, le Papayer, le Pavot sont attaqués par *H. marioni*, dont la présence dans les plantations entraîne l'étiolement ou la mort, et, en tout cas, la perte marchande des sujets atteints.

([3]) E. Roubaud et R. Deschiens, *C. R. Soc. Biol.*, 135, 1941, p. 687.
([4]) *Nova Acta Acad. Leop. Carol.*, 52, 1888, p. 313.
([5]) *Arb. Biol. Reichsanst. Land. u. Forst.*, 3e série, 11, 1922, p. 185.
([6]) *J. Helminthol.*, 16, 1938, p. 159.

On sait que les œufs d'*H. marioni* éclosent dans le cadavre de la femelle; la cuticule flétrie de celle-ci et les tissus végétaux périphériques forment une enveloppe protégeant les embryons; lorsque les tissus nécrosés de la plante s'ulcèrent, les embryons sont libérés dans le sol humide et deviennent des larves infectieuses qui contamineront de nouvelles racines ou de nouvelles plantes. C'est à ce moment que les larves d'Hétérodères peuvent être capturées et détruites par les Hyphomycètes et qu'une prophylaxie par l'action de ces champignons peut être tentée.

Nous avons réalisé la capture et la destruction des larves d'*H. marioni*, provenant des lésions des racines de Bégogniacées des serres de la ville de Paris.

Dans une première série d'essais ces résultats ont été obtenus dans des boîtes de Petri, contenant 100 larves environ d'Hétérodères en suspension dans 10^{cm^3} d'eau de fontaine. A ce dispositif était ajouté, au moment de l'épreuve, deux carrés de $1^{cm} \times 1^{cm}$ de culture d'Hyphomycètes prédateurs, découpés aseptiquement dans un milieu gélosé (gélose, 12^{g}; flocons d'avoine, 1^{g}; extrait de malt, 5^{cm^3}; eau distillée, 1000^{cm^3}).

Dans ces conditions nous avons observé que 90 % des larves d'Hétérodères étaient retenues et détruites en 10 jours avec *D. bembicodes* et en 15 à 20 jours avec *A. oligospora* et *D. ellipsospora*.

Dans une seconde série d'essais nous avons enfoui à une profondeur de 5^{cm} dans un terreau humide, riche en larves infectieuses d'Hétérodères, des carrés de culture de *D. bembicodes*, sur gélose, supportés par une trame de soie à bluter reliée par un fil conducteur de soie à une fiche repère fixée à la surface du sol. Après 15 jours d'épreuve, l'extraction ménagée du dispositif a montré l'existence de très nombreux pièges à Nématodes, formés sur les hyphes mycéliens adhérents à la surface de la soie à bluter, ainsi que la capture de larves d'hétérodères par ces pièges, à raison de 4 à 5 larves par cm^2 de surface.

L'ensemble de cas faits montre que l'action des hyphomycètes sur les larves d'hétérodères dans l'intimité du sol arable peut être escomptée.

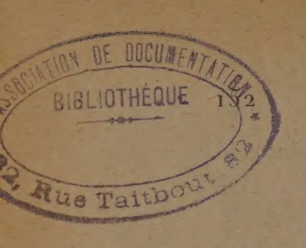
Afin d'établir les limites de l'extension des colonies de champignons dans le sol, à partir d'un point d'ensemencement donné, nous avons mélangé à un terreau riche en larves d'hétérodères des spores de *D. bembicodes* fixées à des fragments de paille de 2 à 3^{mm} de côté, à raison de 100^{g} de paille pour 6^{kg} de terreau; après 15 jours, l'examen ménagé des zones entourant les îlots de paille nous a montré que les hyphes mycéliens étaient bien développés dans un rayon de 1,5 à 2^{cm} à partir du centre du

noyau de paille, mais non au delà, comme si une quantité suffisante de glucides, représentés en l'espèce par les polysaccharides de la paille, était nécessaire au développement du Champignon. Il ressort de cette constatation que, dans une expérience pratique de prophylaxie des anguilluloses des végétaux, il y aurait lieu de prévoir l'utilisation d'une semence comportant un volume suffisant de paille hachée. Dans la proportion de 100g de paille chargée de spores pour 6kg de terreau, les fragments de paille, après un mélange homogène, se trouvent placés à 2 ou 3cm les uns des autres, ce qui semble correspondre au développement d'un réseau mycélien suffisamment efficace.

Nous espérons que des essais pratiques assez étendus, entrepris par nous aux serres de la Ville de Paris avec la collaboration de M. Vautrin, Chef du Service horticole des serres, sur des Bégonias infestés par *H. marioni*, nous permettront, dans un temps rapproché, d'apporter des précisions sur la valeur prophylactique dans l'anguillulose des végétaux, de l'emploi des hyphomycètes prédateurs.

La séance est levée à 15h40m.

A. Lx.



BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages présentés pendant les séances de juin 1941.

La tourbe. Un carburant, un engrais, par Ch. Berthelot. Paris, Dunod, 1941; 1 vol. 21cm (présenté par M. L. Guillet).

Carburants et Lubrifiants nationaux, par Ch. Berthelot. Paris, Dunod, 1941; 1 vol. 20cm (présenté par M. L. Guillet).

Annuaire de l'Académie d'Agriculture de France. Paris, Académie d'Agriculture de France, 1940, 1 vol. 18cm.

Les monographies de Chimie pure et appliquée. Nouvelle série, publiée sous la direction de M. H. Gault. *Les travaux récents d'analyse et de synthèse organiques et la Chimie des parfums de* 1935 *à* 1938, par Hermine et Sébastien Sabetay. Paris, Gauthier-Villars, 1941; 1 vol. 24cm.

A propos de l'œuvre de Mathieu Tillet, lauréat de l'Académie de Bordeaux (1714-1791), par Jean Feytaud. Extrait des *Actes de l'Académie nationale des Sciences, Belles-Lettres et Arts de Bordeaux.* 6ème série. Tome XI, 1937-1938. Bordeaux, Imprimeries Delmas, 1940; 1 fasc. 28cm,5.

Sur le rôle des insectes dans la transmission des maladies des plantes. Un précurseur : Mathieu Tillet (1714-1791), par Jean Feytaud. Extrait de la *Revue de Zoologie agricole et appliquée.* Talence, Société de Zoologie agricole, 1940, 1 fasc. 24cm.

La théorie des deux régimes visuels sensoré-moteurs (indépendance et conjugaison) dans la série des Vertébrés, par André Rochon-Duvigneaud. Extrait de la *Revue générale des Sciences,* n° 6, 1940-1941. Paris, G. Doin et Cie, 1941; 1 fasc, 29cm,5.

Mémoires du Muséum national d'Histoire naturelle. Nouvelle série. Tome XII. Fascicule premier. *Les Foraminifères de la craie à Belemnitella mucronata du Bassin de Paris,* par Pierre Marie. Paris, Éditions du Muséum, 1941; 1 vol. 27cm.